



1933

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E
FARMACÊUTICAS

Cauê Dias Batista de Camargo

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Síntese e caracterização de compostos de
coordenação formados entre os ligantes phen-
dxm e dpqdTzol com íons de metais de transição
d6 Fe(II) e Ru(II)**

Diadema – SP
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

Cauê Dias Batista de Camargo

Síntese e caracterização de compostos de coordenação formados entre os ligantes phen-dxm e dpqdTzol com íons de metais de transição d6 Fe(II) e Ru(II)

Trabalho de conclusão da unidade curricular Projetos Dirigidos em Química, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof.Dr. Norberto Sanches Gonçalves

Diadema – SP
2020

Ficha catalográfica

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Camargo, Cauê Dias Batista de

Síntese e caracterização de compostos de coordenação formados entre os ligantes phen-dxm e dpqdtzol com íons de metais de transição d6 Fe(II) e Ru(II) / Cauê Dias Batista de Camargo. – – Diadema, 2021.

85 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2021.

Orientador: Norberto Sanches Gongalves

1. Química de Coordenação. 2. Complexos. 3. Espectroscopia. 4. Phendxm. 5. Dpqdtzol. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Campus Diadema da Universidade Federal de São Paulo, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Agradecimentos

Quero agradecer a todas as pessoas que cruzaram meu caminho e contribuíram para a minha evolução nesses anos de faculdade.

Em especial, aos meus amigos Luiz Henrique e Gustavo, pois sem eles essa minha jornada teria sido muito mais difícil e muito menos prazerosa.

Ao meu orientador Norberto que esteve ao meu lado a todo momento, sempre me instruindo da melhor maneira.

Aos meus familiares, de forma geral, que sempre se preocuparam comigo e me incentivaram.

E a UNIFESP pela estrutura.

Resumo

Neste estudo foi investigada a espectroscopia molecular de alguns complexos contendo ligantes fenantrolínicos com vistas a aplicação em células fotovoltaicas, no futuro. Foram sintetizados e caracterizados dois ligantes fenantrolínicos estendidos (phendxm e dpqdtzol) e os seus respectivos complexos contendo Fe(II) e Ru(II). Para comparação foram sintetizados os complexos de Fe(II) e Ru(II) com fenantrolina. Estes compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional, eletrônica, ^1H RMN e espectroscopia Raman.

Abstract

In this study was investigated the molecular spectroscopy of some coordination compounds containing phenanthroline ligands for the application in photovoltaic cells, in the future. Two extended phenanthroline ligands (phendxm and dpqdtzol) and their respective coordination compounds containing Fe(II) and Ru(II) were synthesized and characterized. For comparison, the complexed Fe(II) and Ru(II) coordination compounds were synthesized with phenanthroline. These compounds were characterized by elemental analysis, vibrational, electronic spectroscopy, ^1H NMR and Raman spectroscopy.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO	9
1.2 FENANTROLINA E DERIVADOS	9
1.3 COMPLEXOS	12
1.4 CÉLULAS SOLARES	13
2. OBJETIVOS	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1 TÉCNICAS UTILIZADAS	17
3.1.1 Espectroscopia no infravermelho	17
3.1.2 Espectroscopia Raman	17
3.1.3 Espectroscopia UV-vis	17
3.1.4 Espectroscopia de RMN	17
3.1.5 Análise Elementar	18
3.2 PREPARAÇÃO DOS LIGANTES	18
3.2.1 Síntese 1,10-fenantrolina-5,6-diona	18
3.2.2 Síntese da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (phendxm)	20
3.2.3 Síntese dipirido [3,2-f:2',3'-h] quinoxalina-2,3-diciano (dpqdcN)	20
3.2.4 Síntese do 2,3-di-(2H-tetrazol-5-yl)dipirido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalina (dpqdtzol)	21
3.3 PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS	21
3.3.1 Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$	21
3.3.2 Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen-dxm})_3](\text{ClO}_4)_2$	22
3.3.3 Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpqdtzol})_3](\text{ClO}_4)_2$	22
3.3.4 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$	22
3.3.5 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$	23
3.3.6 Síntese do intermediário "P" $[(\text{DMSO})_2\text{H}] [\text{trans-Ru}^{\text{III}}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4]$	24
3.3.7 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, a partir do precursor "P".	24
3.3.8 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$, a partir do precursor "P".	25
3.3.9 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$, a partir do precursor "P".	25
3.3.10 Síntese do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3\text{Cl}_2$, com hidroquinona como auxiliar de redução	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 ANÁLISE ELEMENTAR	26
4.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN	27
4.2.1 phen	27

4.2.2	[Fe(phen) ₃].(ClO ₄) ₂	28
4.2.3	[Ru(phen) ₃].(ClO ₄) ₂	29
4.2.4	qphen.....	29
4.2.5	phendxm	30
4.2.6	Fe(phendxm) ₃].(ClO ₄) ₂	32
4.2.7	[Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ – 1 ^a síntese, fração “precipitado”	33
4.2.8	[Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ – 2 ^a síntese, fração “precipitado”	34
4.2.9	dpqdtzol	34
4.2.10	[Fe(dpqdTzol) ₃].(ClO ₄) ₂	36
4.2.11	[Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ , 1 ^a síntese	37
4.2.12	[Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ , 2 ^a síntese	38
4.3	UV-VIS	38
4.3.1	phen; [Fe(phen) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phen) ₃].(ClO ₄) ₂	39
4.3.2	phendxm; [Fe(phendxm) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phendxm) ₃].Cl ₂	40
4.3.3	dpqdtzol; [Fe(dpqdtzol) ₃].(ClO ₄) ₂	42
4.4	ESPECTROSCOPIA NO IV	43
4.4.1	phen; [Fe(phen) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phen) ₃].(ClO ₄) ₂	45
4.4.2	phen; [Fe(phen) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phen) ₃].(ClO ₄) ₂ – ampliado	45
4.4.3	phendxm; [Fe(phendxm) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phendxm) ₃].Cl ₂	46
4.4.4	phendxm; [Fe(phendxm) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ – ampliado 47	
4.4.5	dpqdTzol; [Fe(dpqdTzol) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂	48
4.4.6	dpqdTzol; [Fe(dpqdTzol) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ – ampliado 49	
4.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	49
4.5.1	phen; [Fe(phen) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phen) ₃].(ClO ₄) ₂	50
4.5.2	phendxm; [Fe(phendxm) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(phendxm) ₃].Cl ₂	51
4.5.3	dpqdtzol; [Fe(dpqdtzol) ₃].(ClO ₄) ₂ ; [Ru(dpqdtzol) ₃].Cl ₂	52
4.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE (RR)	53
4.6.1	[Fe(phen) ₃].(ClO ₄) ₂	53
4.6.2	[Fe(phendxm) ₃].(ClO ₄) ₂ fração “precipitado”	54
4.6.3	[Fe(dpqdTzol) ₃].(ClO ₄) ₂	55
4.6.4	Ru(phen) ₃].(ClO ₄) ₂	56
4.6.5	[Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ – 1 ^a síntese fração “precipitado”	57
4.6.6	[Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ - 2 ^a síntese fração “precipitado”	58
4.6.7	[Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ – 1 ^a síntese	58
4.6.8	[Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ – 2 ^a síntese	59
5.	OBSERVAÇÕES	59

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
7. BIBLIOGRAFIA.....	61
8. APÊNDICE	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise Elementar.....	26
Tabela 2 Valores (nm) dos máximos das bandas de absorção (nm) e respectivos valores calculados de ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observadas nos espectros UV-Vis da phen (em metanol) e de seus complexos com Fe(II) (em metanol) e Ru(II) (em metanol).	39
Tabela 3 Valores (nm) dos máximos das bandas de absorção (nm) e respectivos valores calculados de ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observadas nos espectros UV-Vis da phendxm (em DMSO) e de seus complexos com Fe(II) (em DMSO) e Ru(II) (em metanol).	41
Tabela 4 Valores (nm) dos máximos das bandas de absorção (nm) e respectivos valores calculados de ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observadas nos espectros UV-Vis do dpqdtzol e de seu complexo com Fe(II) em DMSO.....	43
Tabela 5 - Possíveis complexos de $[\text{Fe}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$ formados.....	63
Tabela 6 - Possíveis complexos de $[\text{Ru}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$ formados	64
Tabela 7 - Possíveis complexos de $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3].(\text{ClO}_4)_2$ formados.....	64
Tabela 8 - Possíveis complexos de $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3].\text{Cl}_2$ formados.....	65
Tabela 9 - Possíveis complexos $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3].(\text{ClO}_4)_2$ formados.....	66
Tabela 10 - Possíveis complexos de $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3].\text{Cl}_2$ formados.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fenantrolina	10
Figura 2 - Diagrama de orbitais moleculares geral para um complexo octaédrico.....	11
Figura 3 - Distribuição eletrônica do composto octaédrico com 6 elétrons com ligante de campo forte.....	12
Figura 4 - Diagrama de energia e princípio de operação de uma DSSC.....	14
Figura 5 - Espectro RMN ^1H phen em DMSO- d_6	288
Figura 6 - Espectro RMN ^1H $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ em DMSO- d_6	28
Figura 7 - Espectro RMN ^1H $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ em DMSO- d_6	29
Figura 8 - Espectro RMN ^1H qphen em CDCl_3	30
Figura 9 - Espectro RMN ^1H phendxm em DMSO- d_6	311
Figura 10 - Espectro RMN ^1H $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$ – ampliado, em DMSO- d_6	32
Figura 11 - Espectro RMN ^1H $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$, 1ª síntese, fração “precipitado”, em DMSO- d_6	33
Figura 12 - Espectro RMN ^1H $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$, 2ª síntese, fração “precipitado” em DMSO- d_6	34
Figura 13 - Espectro RMN ^1H do dpqdTzol em TFA-d.....	35
Figura 14 - Espectro RMN ^1H $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3](\text{ClO}_4)_2$ em DMSO- d_6	36
Figura 15 - Espectro RMN ^1H $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\text{Cl}_2$ 1ª síntese, em TFA-d.....	37
Figura 16 - Espectro RMN ^1H $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\text{Cl}_2$ 2ª síntese,.....	38
Figura 17 - Espectros UV-vis da phen (a) e seus complexos com Fe(II) (b) e Ru(II) (c), em metanol, concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Referência: metanol.	39
Figura 18 - Espectros UV-vis: (a) phendxm em DMSO; (b) $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$ em DMSO; (c) $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$ 1ª síntese, em metanol; (d) $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$ 2ª síntese, em metanol; (e) $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$ 3ª síntese, em metanol. Concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	40
Figura 19 - Espectros UV-vis do dpqdtzol e seus complexos com Fe(II) e Ru(II), em DMSO, concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Referência: DMSO.....	42
Figura 20 - Espectro no IV de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} do phen; $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$	45
Figura 21 - Espectro no IV de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do phen; $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$	45
Figura 22 - Espectro no IV de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} do phendxm; $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$	46
Figura 23 - Espectro no IV de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do phendxm; $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$	47
Figura 24 - Espectro no IV de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} do dpqdTzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\text{Cl}_2$	48
Figura 25 - Espectro no IV de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do dpqdTzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\text{Cl}_2$	49
Figura 26 - Espectro Raman phen (roxo); $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (azul); $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (vermelho), excitação em 830 nm.....	50
Figura 27 - Espectros Raman da phendxm (vermelho); $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$ (azul); $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$ 1ª síntese (cáqui), e $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$ 2ª síntese (verde), excitação em 830 nm.....	51
Figura 28 - Espectros Raman do dpqdtzol (roxo e azul); $[\text{Fe}(\text{dpqdtzol})_3](\text{ClO}_4)_2$ (vermelho); $[\text{Ru}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$ 1ª síntese (preto), e $[\text{Ru}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$ 2ª síntese (cinza), excitação em 830 nm.....	52

Figura 29 - Espectro Raman [Fe(phen) ₃](ClO ₄) ₂ exc= 532 nm (azul), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (lilás).	53
Figura 30 - Espectro Raman [Fe(phendxm) ₃](ClO ₄) ₂ fração “precipitado” exc= 532 nm (verde), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul).	54
Figura 31 - Espectro Raman Fe(dpqdTzol) ₃ .(ClO ₄) ₂ exc= 532 nm (azul), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (marrom).	55
Figura 32 - Espectro Raman [Ru(phen) ₃](ClO ₄) ₂ exc= 532 nm (cinza), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul).	56
Figura 33 - Espectro [Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ – 1ª síntese fração “precipitado” exc= 532 nm (lilás), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (preto).	57
Figura 34 - Espectro [Ru(phendxm) ₃].2Cl – 2º síntese fração “precipitado” exc= 532 nm (lverde), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul).	58
Figura 35 - Espectro [Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ - 1ª síntese exc= 532 nm (preto), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul).	58
Figura 36 - Espectro [Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ – 2ª síntese exc= 532 nm (azul em cima), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul embaixo).	59
Figura 37 - Espectro da qphen (1ª síntese) em DMSO-d ₆ .	68
Figura 38 - Espectro da dpqdcn (1ª síntese) em CDCl ₃ .	68
Figura 39 - Espectro RMN ¹ H [(DMSO) ₂ H] [trans-Ru(DMSO) ₂ Cl ₄] em CDCl ₃ .	69
Figura 40 - Espectro de ¹ H RMN do sólido laranja isolado da 2º síntese da qphen.	70
Figura 41 - Placa de Sílica F254, eluente metanol, Iluminado por luz branca.	76
Figura 42 - Placa de Sílica F254, eluente metanol, Iluminado em 254 nm.	76
Figura 43 -Placa de Sílica F254, eluente metanol, Iluminado em 365 nm.	76
Figura 44 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 9:1 v/v, Iluminado por luz branca.	77
Figura 45 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 9:1 v/v, Iluminado em 254 nm.	77
Figura 46 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 9:1 v/v, Iluminado em 365 nm.	77
Figura 47 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 1:1 v/v, Iluminado por luz branca.	78
Figura 48 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 1:1 v/v, Iluminado em 254 nm.	78
Figura 49 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 1:1 v/v, Iluminado em 365 nm.	78
Figura 50 - Placa de alumina F254, eluente metanol puro, Iluminado por luz branca.	79
Figura 51 - Placa de alumina F254, eluente metanol puro, Iluminado em 254 nm.	79
Figura 52 - Placa de alumina F254, eluente metanol puro, Iluminado em 365 nm.	79
Figura 53 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v, Iluminado por luz branca.	80
Figura 54 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v, Iluminado em 254 nm.	80
Figura 55 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v, Iluminado em 365 nm.	80
Figura 56 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 0,5 mL NH ₄ OH, Iluminado por luz branca.	81

Figura 57 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 0,5 mL NH ₄ OH, Iluminado em 254 nm.	81
Figura 58 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 0,5 mL NH ₄ OH, Iluminado em 365 nm.	81
Figura 59 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 1,5 mL NH ₄ OH, Iluminado por luz branca.....	82
Figura 60 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 1,5 mL NH ₄ OH Iluminado em 254 nm.	82
Figura 61 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 1,5 mL NH ₄ OH, Iluminado em 365 nm.	82
Figura 62 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 3,5 mL NH ₄ OH, Iluminado por luz branca.....	83
Figura 63 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 3,5 mL NH ₄ OH, iluminado em 254 nm.....	83
Figura 64 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 3,5 mL NH ₄ OH, iluminado em 365 nm.....	83
Figura 65 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 10 mL HCl, iluminado por luz branca	84
Figura 66 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 10 mL HCl, iluminado em 254 nm	84
Figura 67 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 10 mL HCl, iluminado em 365 nm.	84

1. INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Química de coordenação é o ramo que estuda os íons metálicos e suas interações com os ligantes. O desenvolvimento da teoria se iniciou no final do século XIX e começo do século XX com o debate ideológico de dois grandes químicos, Alfred Werner e Sophus Mads Jørgensen. Werner mostrou que a maior parte dos elementos possui dois tipos de valência: a primária (número de oxidação) e a secundária (número de coordenação), e que os elementos tendem a satisfazer ambas. Ele propôs que a valência primária era responsável por estabilizar o íon central tendo um caráter fortemente iônico e a valência secundária representava as características espaciais do composto, que são caracterizados por apresentarem um íon metálico central funcionando como ácido de Lewis rodeado por ligantes base de Lewis. Werner e Jørgensen protagonizaram uma discussão acerca deste assunto entre os anos de 1893 e 1899, tendo KAUFFMAN (1975) revisto essa polêmica. O artigo de revisão escrito por SADLER e BARRY (2014) contém informação de interesse histórico, citando os artigos mais importantes do Prof. Alfred Werner, assim como o artigo de SANTOS (2014).

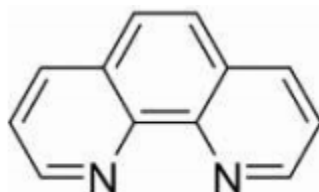
A obtenção de novos ligantes é considerada um passo importante para o desenvolvimento de compostos de coordenação com propriedades quimicamente interessantes, por exemplo, espécies com estados eletronicamente excitados reativos, eletroquímica com espécies reversíveis, espécies com propriedades catalíticas, entre outras. Especificamente no caso das fenantrolinas, algumas dessas propriedades foram mencionadas por MIRANDA (2008) e VICENTE (2008). De modo geral, a consulta aos livros-texto de Química de Coordenação é também bastante informativa.

1.2 FENANTROLINA E DERIVADOS

1,10- fenantrolina (phen) é um ligante planar, bidentado, que faz parte do grupo dos ligantes α,α' -diimina. Quelante clássico para os metais de transição, que tem desempenhado um importante papel na química de coordenação; é

considerado um ótimo material de partida para síntese de novos compostos. A phen forma vários complexos estáveis com metais de transição, os quais podem apresentar propriedades eletroquímicas e fotofísicas interessantes. Complexos de Ru(II), como um exemplo, apresentam longos tempos de vida do estado excitado e têm sido sugeridos como corantes para células solares [HARA, 2011].

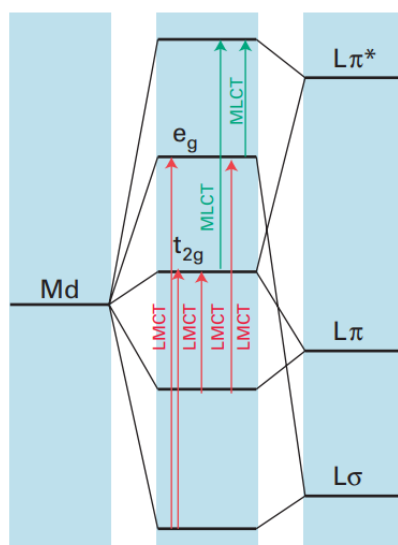
Figura 1 - Fenantrolina



Os ligantes do tipo $\alpha\alpha'$ -diimina formam complexos com transferência de carga do tipo metal-ligante (TCML), quando o metal possui número de oxidação baixo, comportando-se como doador de carga. Ligantes eletrodeficientes atuam como receptores de cargas. A capacidade desses ligantes em formarem complexos que apresentam TCML está no fato de possuírem orbitais moleculares desocupados de baixa energia (LUMO) que recebem a carga doada pelo metal [AMOUYAL, 1990; ATKINS, 2010].

Bandas de TCML são em sua maioria intensas, pois são permitidas por *spin* e pela regra de Laporte, possuindo coeficiente de absorção molar (ϵ) na faixa de $10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A presença de transições eletrônicas metal-ligante intensas (TCML) é uma característica bastante interessante destes sistemas, conforme ilustrado abaixo.

Figura 2 - Diagrama de orbitais moleculares geral para um complexo octaédrico



Fonte: ATKINS, 2010.

É interessante observar que ambos grupos de orbitais, t_{2g} e e_g , aumentam sua energia no composto de coordenação, quando se compara suas energias com as respectivas energias no íon metálico livre. Porém, como os orbitais e_g apontam diretamente para os ligantes, eles serão mais desestabilizados do que os orbitais de simetria t_{2g} .

Este é um dos principais requisitos para que estes sistemas atuem como sensibilizantes eficientes em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante (*dye-sensitized solar cells* ou DSSC). [KALYANASUNDARAM, ZAKEERUDDIN, GRAETZEL, 2018; NOZIK, 2014].

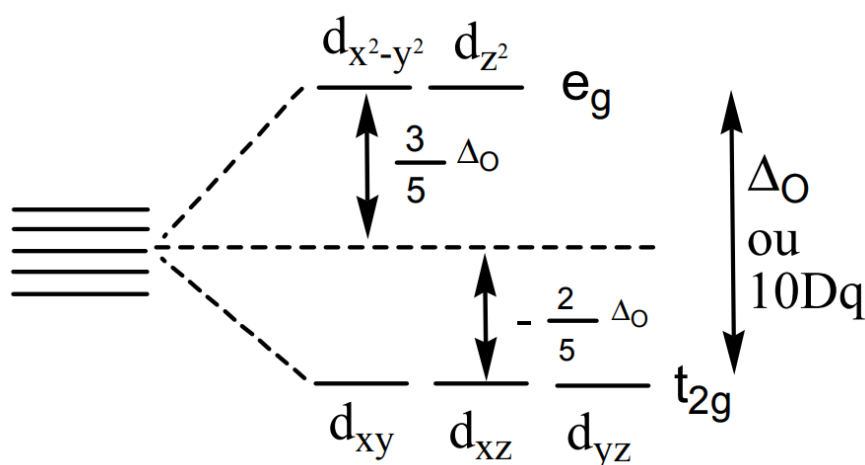
A 1,10-fenantrolina (phen) é o precursor da síntese da 5,6-diona-1,10-fenantrolina (qphen), a qual é um importante precursor para sintetizar ligantes $\alpha\alpha'$ -diimina com sistemas π conjugados estendidos como a phendxm e o dpqdtzol. Os dois ligantes a serem investigados (phendxm e dpqdtzol) são significativamente diferentes entre si. A phendxm possui uma extensão curta e um par de grupos oxima, os quais podem eventualmente atuar como pontos de coordenação. Esta molécula e alguns de seus complexos já foram investigados no grupo [MIRANDA, 2008; VICENTE, 2008, CARLI, 2013]. Embora o seu complexo de Fe(II) seja conhecido, o complexo de Ru(II) ainda não foi preparado e a julgar pelas propriedades apresentadas pelo complexo de Fe(II) (alto valor de coeficiente de absorvidade molar, absorção bastante estendida

pela região do visível), o complexo deste ligante com Ru(II) parece bastante promissor. No caso do dpqdTzol, esta molécula possui o interessante grupo tetrazol, um grupo cíclico de quatro átomos de nitrogênio e um de carbono, cujas propriedades de Química de Coordenação foram revistas por AROMI (2011). Existe a possibilidade destes grupos tetrazol atuarem como pontos de ancoragem na superfície do ligante. Esta molécula já foi investigada no grupo anteriormente [MIRANDA, 2008; FERREIRA, 2016], bem como seu complexo com Fe(II), e ainda encontra-se inédita na literatura periódica.

1.3 COMPLEXOS

O Fe (II) e o Ru (II) são metais de transição com configuração eletrônica d^6 , que quando coordenados com um ligante de campo forte, a exemplo dos ligantes α,α' -diimina formam complexos do tipo $[ML_3]^{2+}$ originando campos octaédricos. Os cinco orbitais são degenerados em dois níveis de energia: três orbitais de energia mais baixa (t_{2g}), e dois orbitais com energia mais alta (e_g). Os seis elétrons encontram-se nos orbitais t_{2g} não havendo elétrons desemparelhados na configuração e_g . Segue o esquema abaixo, encontrável nos livros-texto de Química de Coordenação.

Figura 3 - Distribuição eletrônica do composto octaédrico com 6 elétrons com ligante de campo forte



Fonte: https://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/09/QI_Aula6.pdf

Os ligantes α,α' -diiminas π -receptores, formam complexos com TCML com metais em baixos estados de oxidação como Fe(II), Ru(II), Os(II),

Cu(I),Re(I) entre outros. Assim, o estudo dos orbitais desocupados de mais baixa energia (LUMOs) dos ligantes, é de extrema importância para o entendimento da TCML. No caso de complexos octaédricos de Fe(II) e Ru(II) do tipo $[ML_3]^{2+}$ onde L é um ligante α,α' -diimina, o estado excitado originado pela TCML é considerado uma separação de cargas, no qual o metal está oxidado e ligante reduzido. Portanto, o estado fundamental será de camada fechada equivalendo a um estado singleto e os estados excitados gerados na TCML podendo ser singletos ou tripletos. A simetria e a forma dos orbitais são elementos cruciais para explicar a TCML, para haver uma sobreposição efetiva entre os orbitais (LUMOs) do ligante com a nuvem do metal, os orbitais tem que possuir lóbulos semelhantes. A TCML é o que determina o estado excitado, sendo que este é identificado pelo gap de energia e pelas mudanças estruturais que acontecem após a excitação [BROWNE, 2006; BROWNE, 2007].

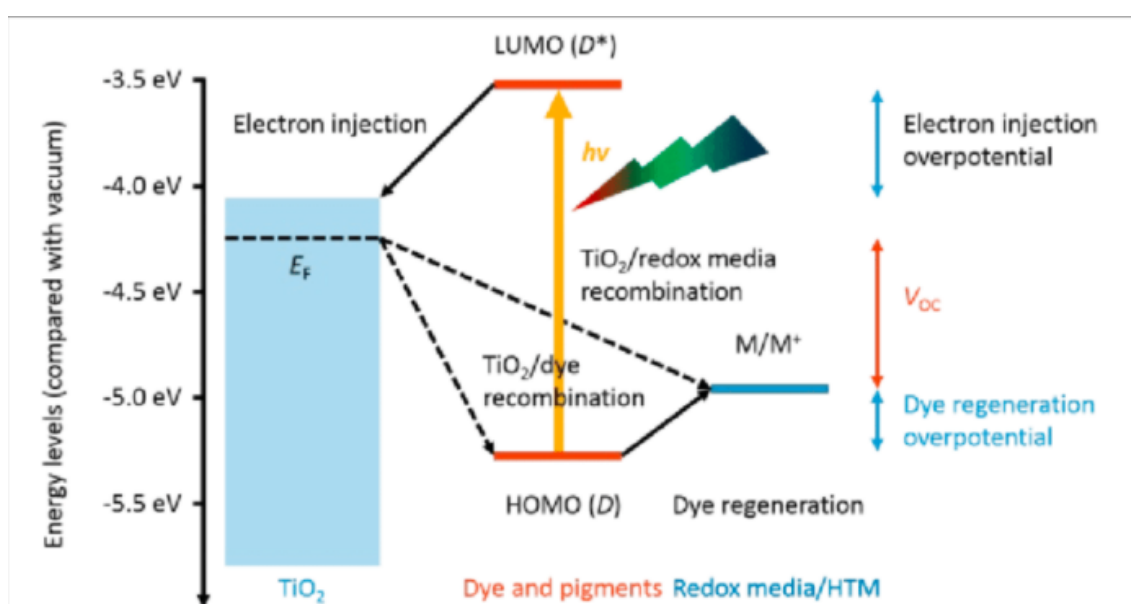
1.4 CÉLULAS SOLARES

A procura por fontes de energia abundantes e renováveis é um dos desafios da atualidade. Movido pelo alto crescimento das necessidades globais por energia, pelo esgotamento de combustíveis fósseis e pela preocupação com o meio ambiente; a busca por fontes de energia solar renovável se tornou fundamental. No cenário brasileiro, células solares são dispositivos promissores, uma vez que há altos níveis de insolação do território e a disponibilidade para sua instalação. As células solares sensibilizadas por corante, *dye-sensitized solar cells* (DSSC), são alternativas promissoras para geração de eletricidade, já que possui características vantajosas (leves, flexíveis, bom desempenho). Elas vem sendo preparadas com eficiências de até 11% empregando complexos de Ru(II) como sensibilizadores. [PATROCÍNIO e IHA, 2010; LIN, 2015; MIRANDA, 2008].

A constituição básica de uma DSSC contém um filme semicondutor (por exemplo, TiO_2) depositado sobre um substrato condutor e transparente. Essa camada recebe um banho de corante (sensibilizador), um eletrólito (I^-/I_3^-) que é inserido entre o sensibilizador e contraeletrodo, e um contraeletrodo (por exemplo Pt) depositado em outro substrato condutor. Com os níveis HOMO e

LUMO devidamente posicionados para interagir com as bandas de valência e condução do TiO_2 , a célula recebe radiação eletromagnética e o corante absorve a luz, assim, há a promoção de elétrons do orbital HOMO para o LUMO, ocasionando a interação com TiO_2 e tendo o aparecimento de uma diferença de potencial. A condição original do condutor é posteriormente restaurada pela adoção de elétrons do eletrólito redox e o contra eletrodo retorna a carga do circuito externo de volta para o circuito da célula [LIN, 2015]. Segue esquema do funcionamento abaixo:

Figura 4 - Diagrama de energia e princípio de operação de uma DSSC.



Fonte: GAO, 2014

Cada segmento da célula tem grande influência sobre o valor e a eficácia da DSSC. Portanto, há diversos esforços para fazer a alteração de cada componente visando um melhor rendimento com menor custo. As áreas de estudo são a construção de semicondutores mais eficazes, emprego de eletrólitos redox vantajosos para um transporte eficiente, melhoria do contraeletrodo e a pesquisa por sensibilizantes versáteis com alta capacidade de absorção da luz [LIN, 2015].

O sensibilizador é um dos principais componentes das DSSCs, pois ele absorve a luz solar e promove elétrons excitados na interface do semiconductor; para ser considerado um bom sensibilizador, este deve possuir algumas características: apresentar um grupo quimicamente adsorvido para carregamento do semiconductor, níveis semelhantes de LUMO e HOMO para

uma boa injeção de carga no semicondutor e posterior regeneração pelo eletrólito, altos coeficientes de absorção molar no visível e regiões próximas para uma absorção efetiva de luz, boa solubilidade e fotoestabilidade [YELLA, 2011; ZHANG, 2013]

2. OBJETIVOS

- Sintetizar os ligantes phen-dxm e dpqdTzol, a partir da fenantrolina, tendo em vista resultados prévios indicando energias de transição eletrônica diferentes para os complexos de ambos, além dos diferentes grupos de ancoragem;
- Preparar os complexos de coordenação de Fe(II) e Ru(II) com os ligantes sintetizados, buscando comparar o desempenho dos complexos de Ru(II), os quais são geralmente eficientes devido aos tempos de meia-vida do estado eletrônico excitado mais longos, com o dos complexos de Fe(II), de custo significativamente mais baixo;
- Preparar os complexos de coordenação de Fe(II) e Ru(II) com fenantrolina para comparação dos métodos sintéticos e como padrões de comportamento espectroscópico;
- Analisar os compostos obtidos pelos seguintes métodos: espectroscopias UV-vis, IV, Raman, RMN H^1 e análise elementar, procurando estabelecer a estequiometria, verificar extensão e intensidade da absorção na região do visível;

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1.1 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros FT-IR foram obtidos no Shimadzu Prestige 21, pela técnica de reflectância difusa (acessório Collector, SpectraTech). Para tal, as amostras foram diluídas em KBr, o qual foi usado como referência. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} e cada espectro foi obtido por acumulação de 32 scans. Este equipamento encontra-se no Núcleo de Instrumentação e Pesquisa, Laboratório de Espectroscopia Vibracional, unidade José de Fillipi do campus Diadema.

3.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no microscópio Raman InVia, da Renishaw. Foram utilizadas as radiações excitantes 532 nm (está disponível no LEM-IQUSP, espectros obtidos pelo Prof. Dr. Romulo A. Ando) e 632,8 nm do laser de He-Ne com potência atenuada em 1% (equivalente a 0,17 mW). Quando se observou fluorescência intensa com esta radiação, foi utilizada alinha em 830 nm do laser de GaAs, com potência atenuada em 1% (equivalente a 3 mW). A resolução espectral é de 4 cm^{-1} . Foram empregadas três acumulações de 30 segundos com a opção “cosmic ray removal” acionada, a qual retira do espectro final os picos finos espúrios causados por raios cósmicos que incidem na superfície do detector.

3.1.3 Espectroscopia UV-vis

Os espectros UV-Visível foram obtidos em um Shimadzu UV 1501PC na faixa de 200 a 800 nm, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico e metanol de grau HPLC como solvente. Para os compostos insolúveis empregou-se DMSO. Utilizou-se o solvente puro como referência.

3.1.4 Espectroscopia de RMN

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em um espectrômetro RMN

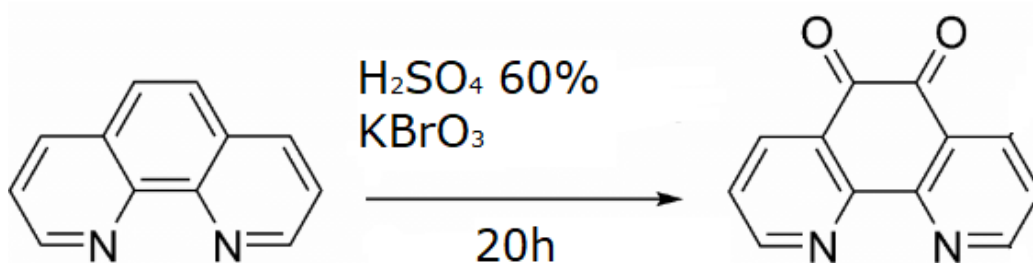
Bruker 300 MHz modelo Advance, magneto Ultrashield. Empregou-se geralmente 32 scans, e 128 scans para amostras mais diluídas. O tempo de delay foi fixo em 1 segundo. Os solventes deuterados empregados foram CDCl_3 com TMS, $\text{DMSO}-d_6$ e TFA-d (ácido trifluoracético), todos da Sigma-Aldrich.

3.1.5 Análise Elementar

As análises CHN foram feitas na Central Analítica do IQUSP, no equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Organic Elemental Analyzer. O equipamento existente no NIPE, apesar de ter sido reparado, não se encontra operacional devido à quarentena do campus Diadema. Essas análises no IQUSP foram custeadas com verba do projeto FAPESP processo 2017/06194-2.

3.2 PREPARAÇÃO DOS LIGANTES

3.2.1 Síntese 1,10-fenantrolina-5,6-diona



Utilizou-se o procedimento adaptado da literatura [ZHENG, 2010]. Em um balão de fundo redondo foi adicionado 78 mL de H_2SO_4 numa concentração de 60% e 5,99 g (33,28 mmol) de 1,10-fenantrolina. Com um agitador magnético a solução foi agitada até completa dissolução da 1, 10- fenantrolina. Após a total dissolução 6,11 g (36,61 mmol) de KBrO_3 foram adicionados à mistura reacional num período de 30 minutos. Observou-se a liberação de Br_2 . A solução permaneceu sob agitação por 20 horas.

Após esse período a mistura foi colocada num banho de gelo e neutralizada com solução de NaOH 1M até pH 7. Neste momento observa-se

a precipitação da 1,10-fenantrolina-5,6-diona como sólido amarelo. Por meio de filtração a vácuo com um funil de vidro sinterizado (número 3) o sólido de interesse é separado, apresentando-se como um pó fino amarelo-alaranjado. A água mãe da solução foi extraída com oito porções de CH_2Cl_2 para recuperar o produto solubilizado. Devido à apresentação desse material recuperado ser um pouco diferente da substância cristalizada, possuindo um tom mais avermelhado, não misturamos as frações. A fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ corresponde à $\text{MM} = 210,2 \text{ g.mol}^{-1}$. A massa obtida foi de 5,90 g, correspondendo ao rendimento de 85 %. Esse material foi caracterizado por ^1H RMN, vide Apêndice.

Foi feita uma segunda síntese, a qual, por problema de agitação, resultou no produto de partida phen e da qual se isolou um sólido laranja, solúvel em DMSO, cujo espectro de ^1H RMN encontra-se no Apêndice.

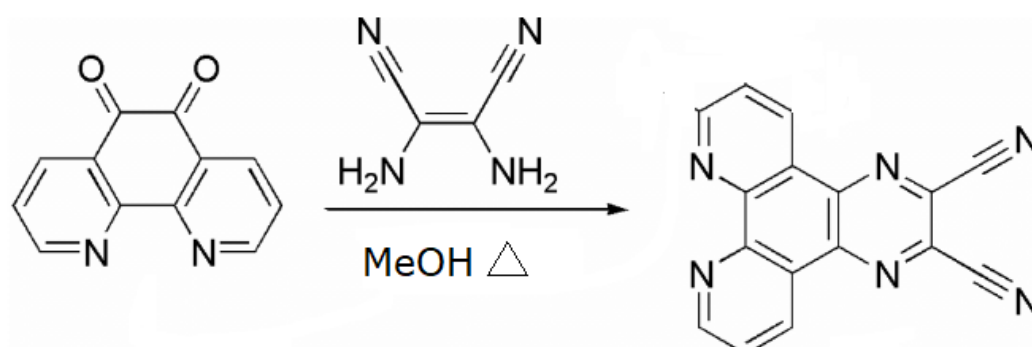
Na terceira síntese, realizada em escala maior, conforme ZHENG (2010), partiu-se de 20 g de fenantrolina (0,1 mol, considerando-se o monohidrato, $\text{MM}=198 \text{ g.mol}^{-1}$), 200 mL de H_2SO_4 60% (75 mL de H_2O + 125 mL de H_2SO_4 96 %) e 18,4 g (0,11 mol) de NaBrO_3 . Após o tempo reacional, a mistura foi despejada em cerca de 700 g de gelo (oriundo de água deionizada) e procedeu-se à neutralização. Esta foi feita em duas etapas, a primeira com uma solução de 73 g de NaOH dissolvidos em 500 mL de água, adicionados gota a gota sob vigorosa agitação e na segunda etapa, 115 g de Na_2CO_3 dissolvidos em 500 mL de água, também adicionados gota a gota sob vigorosa agitação, observando-se a chegada do ponto no qual o pH era igual a 6 (medido com fita indicadora), seguindo-se à filtração e secagem. Foram obtidos 13,22 g (rendimento de 62%). Os cerca de 2 L de água mãe foram então divididos em três porções de 650 mL cada, sendo cada uma extraída com 270 mL de diclorometano, em três extrações (100/100/70 mL). Todo o diclorometano foi combinado e se obteve mais 3,33 g (rendimento de 15,6%), por evaporação rotativa. O rendimento total combinado seria de 77,6%. Novamente, não misturou-se as duas frações. O material obtido nesta segunda síntese apresentou aspecto similar aos das outras sínteses em menor escala, o que justifica a realização da síntese em escala maior.

3.2.2 Síntese da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (phendxm)



Anteriormente à síntese, foi preparado carbonato de bário a partir de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2CO_3 , obtendo 16,92 g de BaCO_3 . (Rendimento 85%). A síntese foi realizada de acordo com o método de [BODIGE, 1997]. Para tal, 2,0 g (9,55 mmol) de 1,10-fenantrolina-5,6-diona foram dissolvidos em 150 mL de etanol, a essa solução foram adicionados 2,32 g (33,43 mmol) de cloridrato de hidroxilamina e 2,83 g (14,32 mmol) de carbonato de bário. A mistura reacional foi refluxada por 36 horas. Após esse tempo, retirou-se o solvente da solução por meio de agitação e aquecimento, em seguida, adicionou-se 40 mL de HCl 0,2 M com agitação de 30 minutos, filtrou-se a solução com vidro sinterizado (número 3), lavou-se com água e etanol e colocou-se no dessecador a vácuo. Obteve-se um sólido amarelo-claro. Massa obtida de 1,19 g. Considerando-se a fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$, correspondente à $\text{MM}=240,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, o rendimento obtido foi de 52 %. No apêndice estão descritas outras sínteses da phendxm.

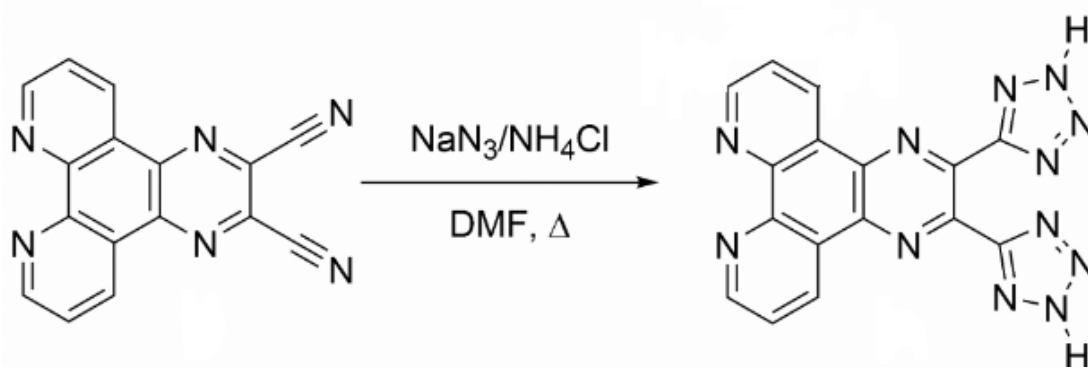
3.2.3 Síntese dipirido [3,2-f:2',3'-h] quinoxalina-2,3-diciano (dpqdcN)



Esta molécula é um precursor do dpqdtzol. O procedimento utilizado foi o descrito e adaptado por MIRANDA (2008). Essa substância foi preparada a partir de 3,0 g (14,27 mmol) de qphen e 1,86g (17,12 mmol) de diaminomaleonitrila dissolvidas em 50 mL de metanol sob atmosfera inerte

(N₂). A mistura foi refluxada por 20 horas e filtrada, obtendo-se 4,05 g de um precipitado marrom, o qual foi lavado com água, etanol e éter. Recristalizou-se de CHCl₃ e carvão ativo, obtendo-se 2,2 g de um pó cinza-claro. Considerando a fórmula molecular C₁₆H₆N₆ correspondente à MM = 282,26 g.mol⁻¹, essa massa obtida corresponde a um rendimento de 55 %.

3.2.4 Síntese do 2,3-di-(2H-tetrazol-5-yl)dipirido[3,2-f:2',3'-h]quinoxalina (dpqdtzol)



O procedimento utilizado foi o descrito por MIRANDA (2008). Para tal, adicionou-se 2g (7,13 mmol) de dpqdCN, 2,24g (42,79 mmol) de NH₄Cl e 2,78g (42,79 mmol) de NaN₃ em um balão e acrescentou-se 50 mL de DMF. A solução foi aquecida por 40 horas e mantida a 100°C, o sistema foi fechado com tubo secante. Após o resfriamento, foram adicionados 200 mL de água fria e ajustou-se o pH em 2 com HCl 0,5 M havendo precipitação de um material gelatinoso amarelo que foi filtrado a vácuo com vidro sinterizado (número 4) e lavado com água, massa final após secagem = 2,0 g. Considerando a fórmula molecular C₁₆H₈N₁₂ correspondente à MM = 368,31 g.mol⁻¹, o rendimento foi de 76 %.

3.3 PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS

3.3.1 Síntese do complexo [Fe^{II}(phen)₃].(ClO₄)₂

Sintetizou-se o complexo [Fe^{II}(phen)₃].(ClO₄)₂ para efeito de comparação. Para tal, dissolveu-se 0,216g (1,2 mmol) de fenantrolina e 50 mL

de metanol em um erlenmeyer. Em seguida, acrescenta-se 0,145g (0,4 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A mistura foi deixada sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. O complexo precipitou na forma de agulhas de cor vermelho escuro. Massa final = 0,172 g. Após filtragem, lavou-se com metanol gelado, e secou-se a vácuo. Rendimento: 0,28 g (0,34 mmol, 85 %, baseado na $\text{MM}=813,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.3.2 Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen-dxm})_3](\text{ClO}_4)_2$

O complexo $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen-dxm})_3(\text{ClO}_4)_2$ foi sintetizado de acordo com o método de CARLI (2013) a partir da reação entre o $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ e o ligante phendxm, em solução de metanol. Em um balão de duas bocas foi adicionadas 0,295 g (1,23 mmol) de phendxm e 40 mL de clorofórmio, sendo o ligante disperso nesse solvente por agitação. Em seguida, solubilizou-se 0,15 g (0,41 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de metanol e essa mistura foi adicionada ao balão sob atmosfera inerte. A solução foi deixada em refluxo por 72 horas, após o término do refluxo a solução foi filtrada a vácuo e o precipitado resultante, um pó escuro fino, foi lavado com metanol. A massa obtida foi de 0,244 g. Considerando a fórmula molecular $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{FeCl}_2\text{O}_8$, correspondente à $\text{MM}=975,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, o rendimento obtido foi de 61 %. Do filtrado recuperou-se mais 0,157 g, completando as 0,399 g esperadas se o rendimento fosse 100 %. Porém, essa fração filtrada não foi utilizada.

3.3.3 Síntese do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dpqdtzol})_3](\text{ClO}_4)_2$

A síntese do complexo foi feita de acordo com MIRANDA (2008) com adaptações. Em um balão de duas bocas e condensador de refluxo acoplado foram adicionados 0,452 g (1,23 mmol) de dpqdtzol e 50 mL de clorofórmio, fez-se a dissolução do material. Em seguida, foi preparada uma solução 0,15 g (0,41 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de metanol e essa mistura foi adicionada ao balão sob atmosfera inerte. Após 72 horas de refluxo o precipitado vermelho foi filtrado e lavado com metanol. Foram obtidos 0,488 g. Considerando-se a fórmula molecular $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_{36}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Fe}$ correspondente à $\text{MM}=1359,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, o rendimento obtido foi de 87%.

3.3.4 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$

Analogamente a síntese do $\text{Fe}(\text{phen-dxm})_3(\text{ClO}_4)_2$, fez-se a síntese do complexo de Rutênio, porém apenas com o metanol como solvente da reação. Em um balão de duas bocas foi adicionado 0,30 g (1,25 mmol) de phendxm e 40 mL de metanol, após a dissolução do material é feita a mistura 0,108 g (0,416 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 40 mL de metanol e posterior adição ao balão sob atmosfera inerte, a reação é refluxada por 72 horas. Em seguida, filtrou-se o precipitado vinho-escuro, seguindo-se de lavagem com metanol e secagem a vácuo. Rendimento: 0,174 g (0,195 mmol, 47 %, baseado na $\text{MM}=892,63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{RuN}_{12}\text{O}_6$). Do filtrado recuperou-se mais 0,189 g.

3.3.5 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dpqdtzol})_3] \cdot \text{Cl}_2$

Em um balão de duas bocas foi adicionado 0,452 g (1,23 mmol) de dpqdtzol e 50 mL de metanol, após a dissolução do material é feita a mistura 0,108 g (0,416 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 25 mL de metanol com posterior adição ao balão sob atmosfera inerte, a reação é refluxada por 72 horas. Em seguida, filtrou-se o precipitado, um pó fino marrom, lavou-se com metanol e secou-se a vácuo. Rendimento: 0,457 g (0,358 mmol, 86%, baseado na $\text{MM}=1276,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{RuN}_{36}$).

Foi testada uma rota sintética alternativa para os complexos de Rutênio, onde se realizou a síntese de um complexo intermediário “P” com posterior coordenação, de acordo com TUREL (2015). A justificativa para esse procedimento é o fato de não ser possível isolar o sal $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$, o qual seria o ponto de partida natural. Esse complexo intermediário “P” reage com o ligante utilizando uma pequena quantidade de solvente (metanol) numa autoclave de 50 mL de capacidade. Essa autoclave contém um “linner” interno de teflon, com tampa também de teflon; esse linner foi inserido na couraça de aço, fechada com a tampa rosqueável e colocada na mufla, já com a temperatura estabilizada. A temperatura empregada (130°C) leva o metanol à uma condição supercrítica. Após o período de reação, retira-se a autoclave da mufla, deixa-se esfriar até à temperatura ambiente e abre-se para se proceder ao isolamento por filtragem e eliminação do solvente residual por lavagem com metanol.

3.3.6 Síntese do intermediário “P” [(DMSO)₂H] [trans-Ru^{III}(DMSO)₂Cl₄]

O procedimento utilizado foi descrito por ALESSIO (1991). Para tal, 1,5 g (5,74 mmol) de RuCl₃.3H₂O são dissolvidos em 7 mL de DMSO, adiciona-se 1 mL de uma solução 37% de HCl. A mistura foi agitada vigorosamente até 80°C e mantida nessa temperatura por 20 minutos, até completa dissolução do RuCl₃. Em seguida, observou-se a formação uma densa solução avermelhada, a qual foi aquecida até 100°C por 10 minutos. Gradualmente a solução vai se tornando fluida e alaranjada. Após o resfriamento foram adicionados 30 mL de acetona. Ocorreu a precipitação de cristais amarelos, os quais foram lavados com acetona e éter etílico gelados. De acordo com o autor, a fórmula deste complexo é: [(DMSO)₂H] [trans-Ru(DMSO)₂Cl₄], que corresponde à fórmula molecular C₈H₂₅S₄O₄Cl₄Ru (MM = 556,4 g.mol⁻¹). Sendo a massa obtida = 1,16 g (2,08 mmol), o rendimento é de 36 %. Este complexo foi caracterizado por RMN ¹H, vide Apêndice.

3.3.7 Síntese do complexo [Ru^{II}(phen)₃].(ClO₄)₂, a partir do precursor “P”.

Sintetizou-se primeiramente o complexo [Ru^{II}(phen)₃].Cl₂ para teste da metodologia de síntese de complexos de Ru(II) pelo método solvotérmico. Nesta rota, de acordo com TUREL (2015), 0,26 g (0,46 mmol) do intermediário “P” (descrito no item anterior), reagiu com 0,25 g de phen (1,38 mmol, MM=180,2 g.mol⁻¹) para formar o complexo desejado. Essa reação foi realizada com os reagentes dispersos em uma pequena quantidade de metanol (5 mL), os quais foram colocados no “linner” interno de teflon da autoclave de 50 mL de capacidade. Esse linner possui uma tampa também de teflon, a qual foi ajustada e o conjunto foi inserido na couraça de aço, fechada com a tampa rosqueável e colocada na mufla, já com a temperatura estabilizada em 130 °C.. Após o período de reação (24 hs), retirou-se a autoclave da mufla, deixou-se esfriar até à temperatura ambiente e abriu-se para se proceder ao isolamento. No interior da autoclave foi encontrado um líquido intensamente amarelo, contendo o complexo [Ru^{II}(phen)₃].Cl₂. Decidiu-se obter o complexo na forma do sal de perclorato, o que foi feito por tratamento da água-mãe com excesso de solução de NaClO₄ 2,0 mol.L⁻¹. Ocorreu a imediata precipitação de um pó fino amarelo alaranjado, o qual foi filtrado, lavado com água gelada e metanol

gelado e seco a vácuo. Rendimento: 0,33 g (0,40 mmol, 87%, baseado na $MM=840,59 \text{ g.mol}^{-1}$ do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{RuN}_6\text{O}_8$).

3.3.8 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$, a partir do precursor “P”.

De acordo com o procedimento descrito por TUREL (2015), dissolveu-se 0,388 g (0,69 mmol) do precursor P em 7 mL de metanol, em seguida, adiciona-se sob agitação 0,500 g (2,08 mmol) de phendxm. A solução foi colocada na autoclave e mantida a 130°C por 24h. O produto obtido foi filtrado, lavado com metanol gelado e água, com posterior secagem a vácuo, obtendo-se um pó fino escuro. Rendimento: 0,321 g (0,36 mmol, 52 %, baseado na $MM=892,63 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{RuN}_{12}\text{O}_6$). O filtrado foi tratado com NaClO_4 $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, filtrado e seco a vácuo, resultando em 0,30 g de um pó fino escuro.

3.3.9 Síntese do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$, a partir do precursor “P”

Dissolveu-se 0,19 g (0,35 mmol) do precursor P em 5 mL de metanol, em seguida, adiciona-se sob agitação 0,40 g (1,04 mmol) de dpqdtzol. A solução foi colocada na autoclave e mantida a 130°C por 24h. O produto obtido, um pó fino marrom, foi filtrado, lavado com metanol gelado e seco a vácuo. Rendimento: 0,351 g (0,28 mmol, 78 %, baseado na $MM=1276,92 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{RuN}_{36}$).

3.3.10 Síntese do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3.\text{Cl}_2$, com hidroquinona como auxiliar de redução

Decidiu-se efetuar mais uma síntese pelo método solvotérmico, com a presença de hidroquinona, para que a redução fosse efetiva. Devido ao tempo escasso, causado pela pandemia do vírus COVID- 19, não foi possível realizar todas as técnicas previstas.

Em apêndice é possível encontrar o procedimento experimental e seu respectivo RMN, o UV-Vis se encontra no seu respectivo local e as outras técnicas serão realizadas em um futuro próximo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE ELEMENTAR

Esta técnica tem como objetivo encontrar a fórmula molecular dos compostos sintetizados, foi feito em duplicata para que assim tive uma maior grau de confiabilidade.

Segue os resultados encontrados na tabela abaixo.

Tabela 1 - Análise Elementar

Composto	C - teórico C - 1º análise C - 2º análise	H - teórico H - 1º análise H - 2º análise	N - teórico N – 1ª análise N – 2ª análise
[Fe(phen) ₃].(ClO ₄) ₂ C ₃₆ H ₂₄ N ₆ Cl ₂ O ₈ Fe	54,36 % 53,74 % 53,53 %	3,04% 3,11% 3,03%	10,57 % 10,55 % 10,52 %
[Fe(phendxm) ₃]. (ClO ₄) ₂ C ₃₆ H ₂₄ N ₁₂ Cl ₂ O ₁₄ Fe	44,33 % 41,77 % 41,54 %	2,48% 2,70% 2,61%	17,23 % 14,89 % 15,92 %
[Fe(dpqdTzol) ₃]. (ClO ₄) ₂ C ₄₈ H ₂₄ N ₃₆ Cl ₂ O ₈ Fe	42,40 % 41,49 % 41,47 %	1,78% 2,48% 2,71%	37,09 % 35,68 % 35,18 %
[Ru(phen) ₃]. (ClO ₄) ₂ C ₃₆ H ₂₄ N ₆ Cl ₂ O ₈ Ru	51,44 % 49,09 % 49,02 %	2,88% 2,93% 2,98%	10,00 % 9,80 % 9,55 %
[Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ - 1ª síntese C ₃₆ H ₂₄ N ₁₂ Cl ₂ O ₆ Ru	48,44 % 35,77 % 35,91 %	2,71% 2,89% 2,93%	18,83 % 13,65 % 13,59 %
[Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ - 2ª síntese C ₃₆ H ₂₄ N ₁₂ Cl ₂ O ₆ Ru	48,44 % 40,62 % 40,18 %	2,71% 3,27% 2,97%	18,83 % 15,83 % 15,09 %
[Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ - 1ª síntese C ₄₈ H ₂₄ N ₃₆ Cl ₂ Ru	45,15 % 42,99 % 43,24 %	1,89% 2,42% 2,32%	39,46 % 37,11 % 36,61 %
[Ru(dpqdTzol) ₃].Cl ₂ - 2ª síntese C ₄₈ H ₂₄ N ₃₆ Cl ₂ Ru	45,15% 46,83%	1,89 % 2,61%	39,46 % 39,31 %

47,13%	2,60%	39,35 %
--------	-------	---------

Através dos dados de análise elementar e do conhecimento do que há no meio reacional pode-se propor os complexos majoritários de cada reação. Sendo eles:

- $[\text{Fe}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2.\text{CH}_3\text{OH}$;
- $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3].(\text{ClO}_4)_2.3\text{H}_2\text{O}$;
- $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3].(\text{ClO}_4)_2.2\text{CH}_3\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$;
- $[\text{Ru}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2.\text{CH}_3\text{OH}.2\text{H}_2\text{O}$;
- $[\text{Ru}(\text{phendxm})_2].\text{Cl}_2.3\text{H}_2\text{O}$;
- $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3].\text{Cl}_2.3\text{H}_2\text{O}$.

Em apêndice, seguem os outros possíveis complexos formados.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN

Os espectros de RMN foram obtidos com a finalidade de identificar e caracterizar os compostos sintetizados. O equipamento utilizado foi o espectrômetro RMN Bruker 300 MHz modelo Advance, magneto Ultrashield. Empregou-se, geralmente, 32 scans, e 128 scans para amostras mais diluídas. O tempo de delay foi fixo em 1 segundo. Os solventes deuterados empregados foram CDCl_3 com TMS, $\text{DMSO}-d_6$ e TFA-OD (ácido trifluoracético), todos da Sigma-Aldrich.

4.2.1 phen

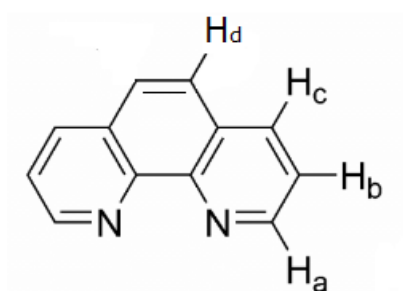
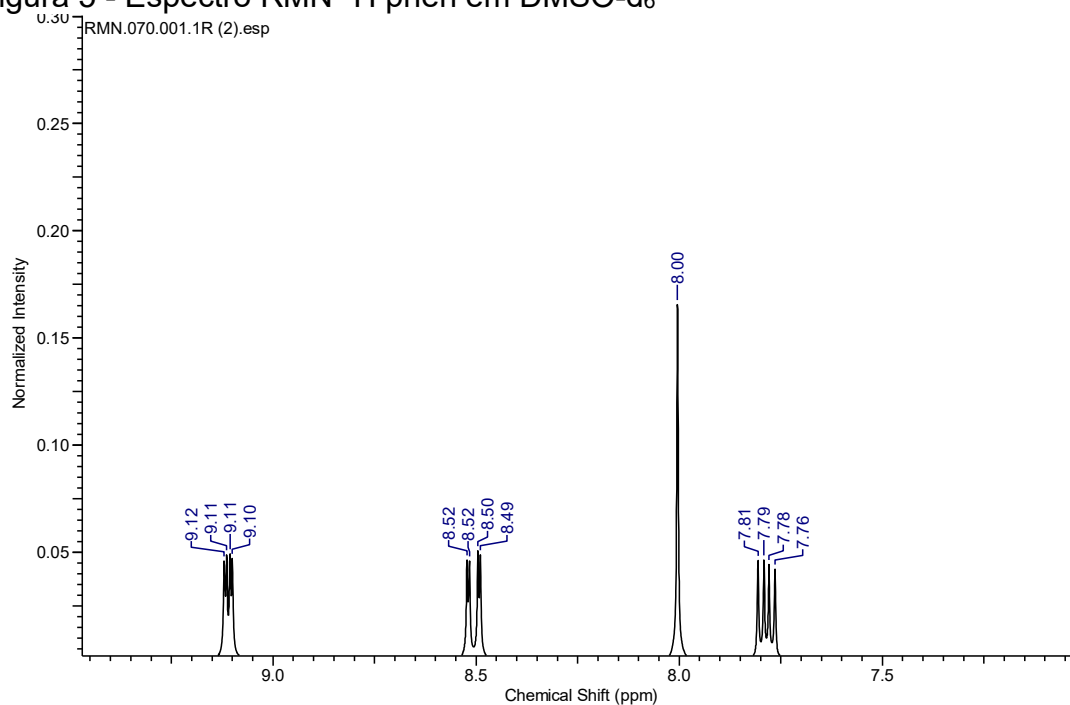
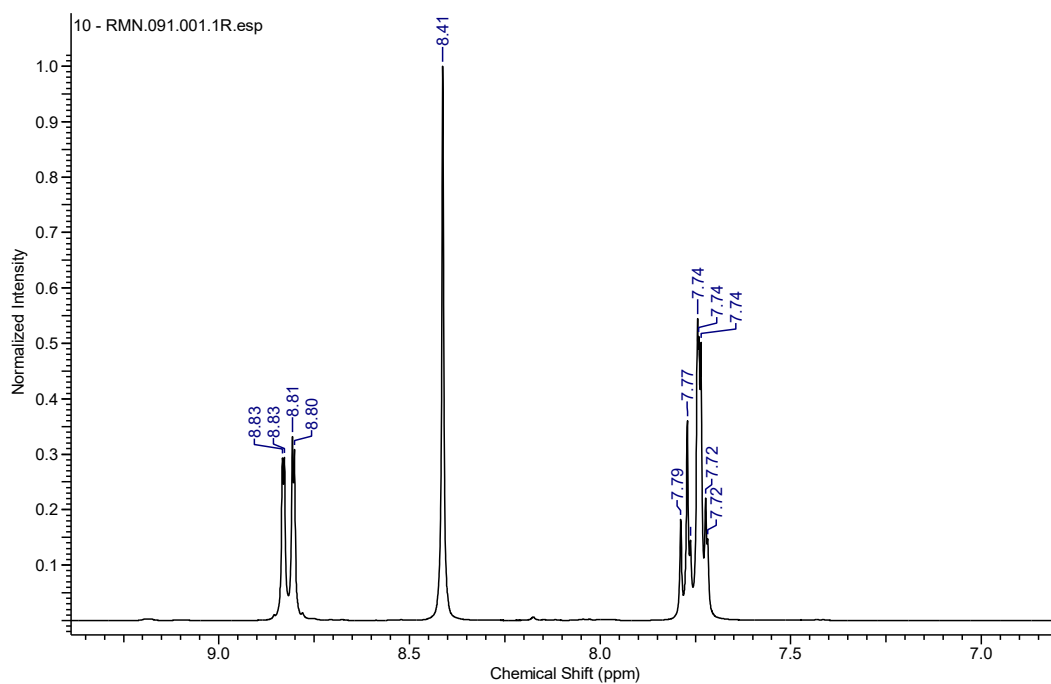


Figura 5 - Espectro RMN ^1H phen em DMSO- d_6 

Ha= 9,11; Hb= 7,79; Hc= 8,52; Hd= 8,0. Os picos foram atribuídos de acordo com MIRANDA (2008).

4.2.2 $[\text{Fe}(\text{phen})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

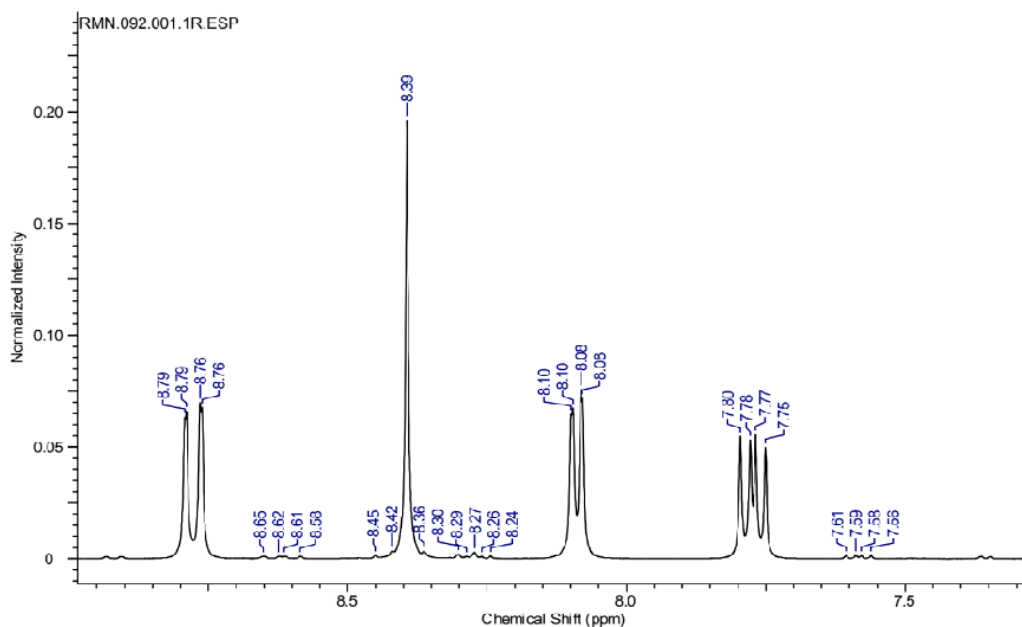
Figura 6 - Espectro RMN ^1H $[\text{Fe}(\text{phen})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ em DMSO- d_6 .

Ha= 7,77; Hb= 7,72; Hc= 8,83; Hd= 8,41. Os picos foram atribuídos de

acordo com MIRANDA (2008). Os prótons H_c e H_d encontram-se sobrepostos.

4.2.3 [Ru(phen)₃].(ClO₄)₂

Figura 7 - Espectro RMN ¹H [Ru(phen)₃].(ClO₄)₂ em DMSO-d₆.



Ha = 8,10; Hb = 7,61; Hc = 8,79; Hd = 8,39. Os picos foram atribuídos de acordo com LUIS (2016). Um ponto interessante é o deslocamento diferente dos grupos de prótons deste complexo em comparação ao [Fe(phen)₃].(ClO₄)₂.

4.2.4 qphen

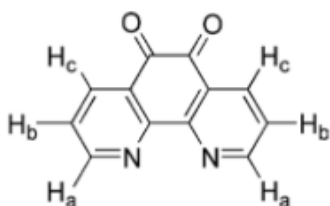
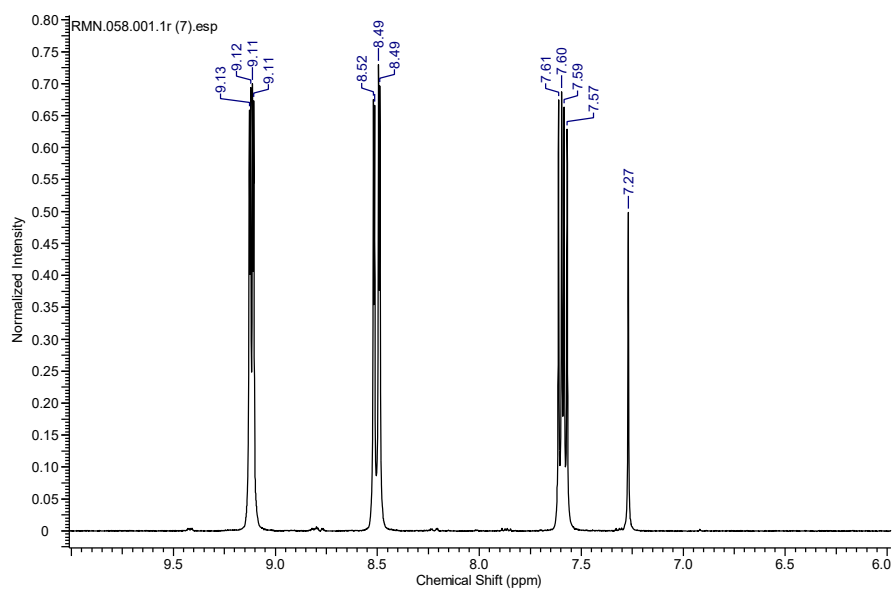


Figura 8 - Espectro RMN ^1H qphen em CDCl_3 .



Ha= 9,12; Hb= 7,60; Hc= 8,49. Os picos foram atribuídos conforme ChemBio Draw Ultra versão 11.01.

4.2.5 phendxm

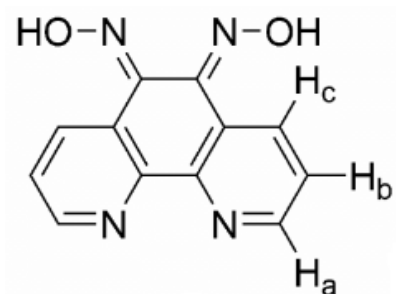
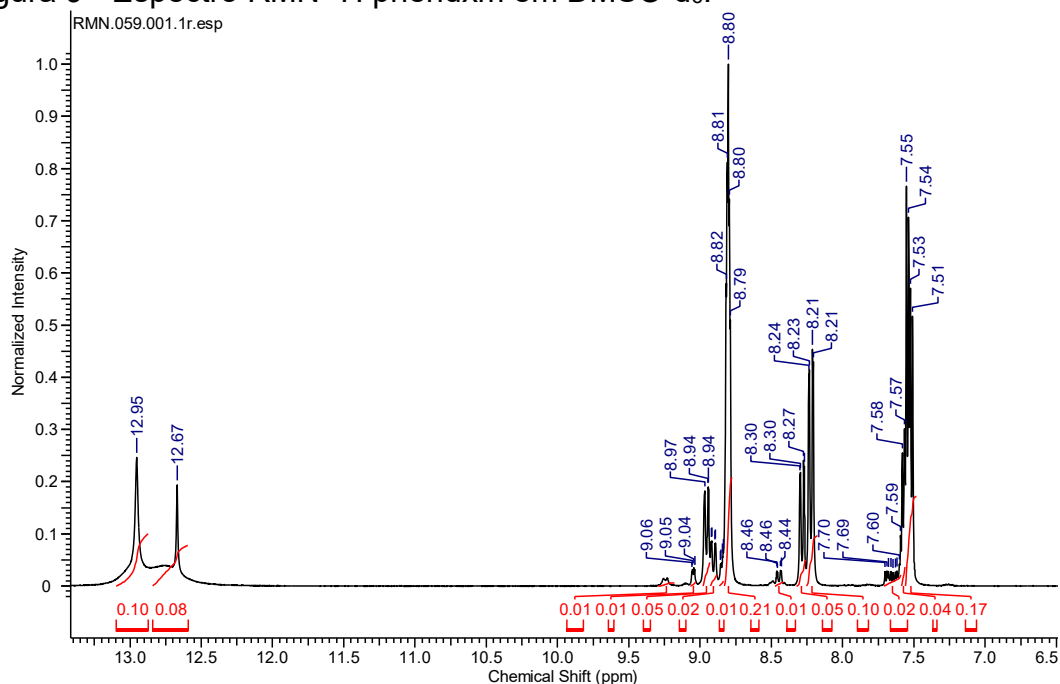


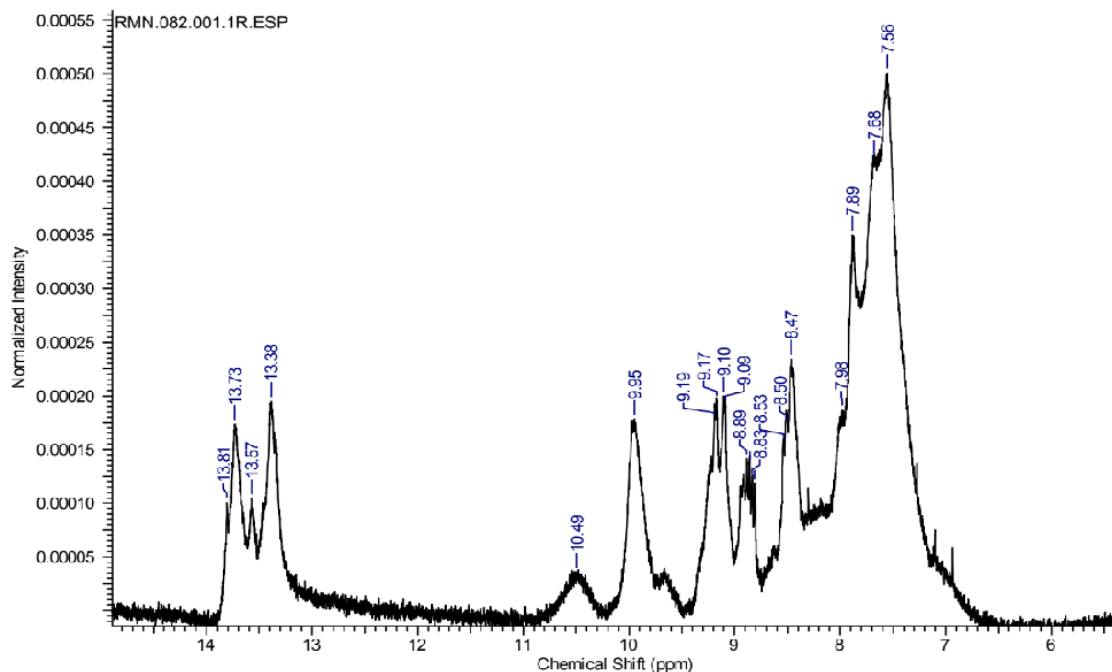
Figura 9 - Espectro RMN ^1H phendxm em DMSO- d_6 .



Ha= 9,05; Hb= 7,70; Hc= 8,46. Os picos em 12,67 e 12,95 são os prótons oxímicos. Os picos foram atribuídos conforme ChemBioDraw Ultra versão 11.01. Uma observação importante a se fazer é que, de acordo com JOTHI et al (2017), a molécula encontra-se em duas formas: (5Z,6E)-1,10-fenantrolina-5,6-diona-dioxima (com os dois grupos oxima voltados para o mesmo lado) e (5E,6E)-1,10-fenantrolina-5,6-diona-dioxima (cada grupo voltado para o lado de fora). Assim, o espectro de RMN apresenta os sinais dessas duas formas.

4.2.6 $\text{Fe}(\text{phendxm})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$

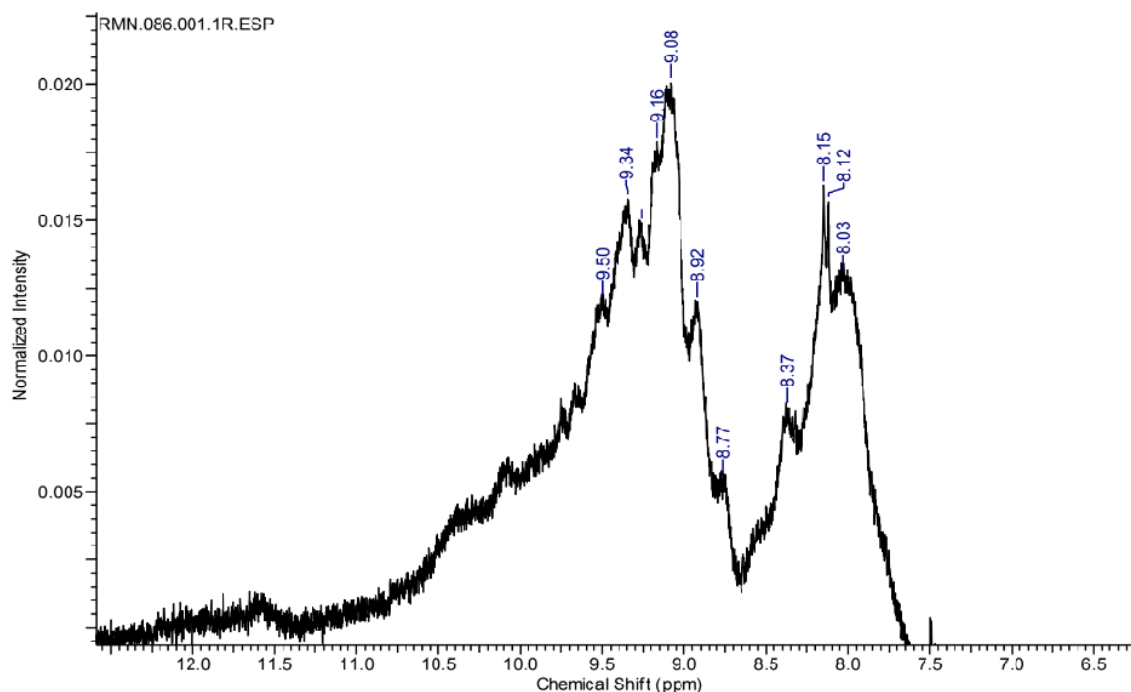
Figura 10 - Espectro RMN ^1H $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ – ampliado, em DMSO-d_6 .



O espectro mostrou-se muito mais complicado do que o esperado para um complexo ML_3 , com simetria D_3 , onde os prótons são equivalentes quimicamente (isto é, relacionados entre si por operações de simetria). A presença dos grupos oxima é evidente pela presença dos picos hidroxílicos em campo baixo (ca. 13 ppm).

4.2.7 [Ru(phendxm)₃].Cl₂ – 1ª síntese, fração “precipitado”

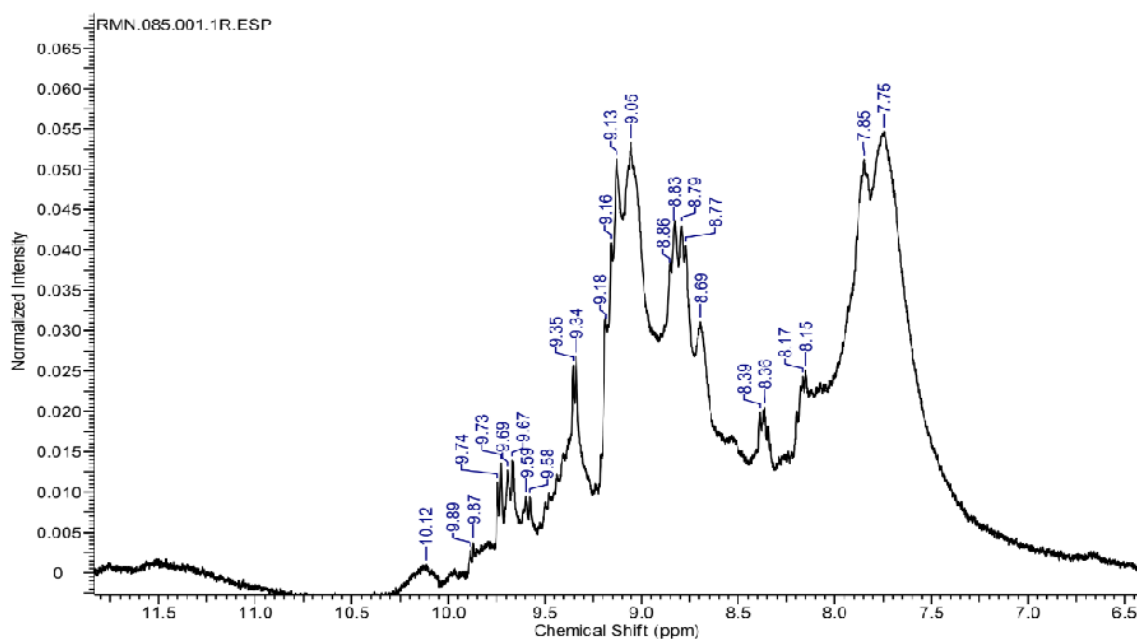
Figura 11 - Espectro RMN ¹H [Ru(phendxm)₃].Cl₂, 1ª síntese, fração “precipitado”, em DMSO-d₆.



Os picos apresentaram-se bastante alargados, levando até a se acreditar na presença de Ru(III) na amostra, cujo paramagnetismo poderia ocasionar o alargamento observado. Não se observou os sinais dos prótons hidroxílicos, apenas uma banda larga e fraca em ca. 11,7 ppm. Isto pode indicar a mudança dos grupos oxima.

4.2.8 [Ru(phendxm)₃].Cl₂ – 2^a síntese, fração “precipitado”

Figura 12 - Espectro RMN ¹H [Ru(phendxm)₃].Cl₂, 2^a síntese, fração “precipitado” em DMSO-d₆



Os picos apresentam-se alargados, assim como no [Ru(phendxm)₃].Cl₂ 1^a síntese, fração precipitado, porém as bandas ganharam uma melhor definição. De modo geral, as mesmas considerações da substância obtida na 1^a síntese se aplicam aqui também.

4.2.9 dpqdtzol

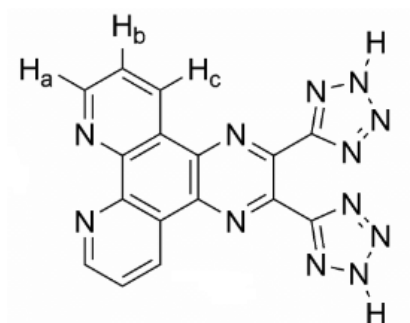
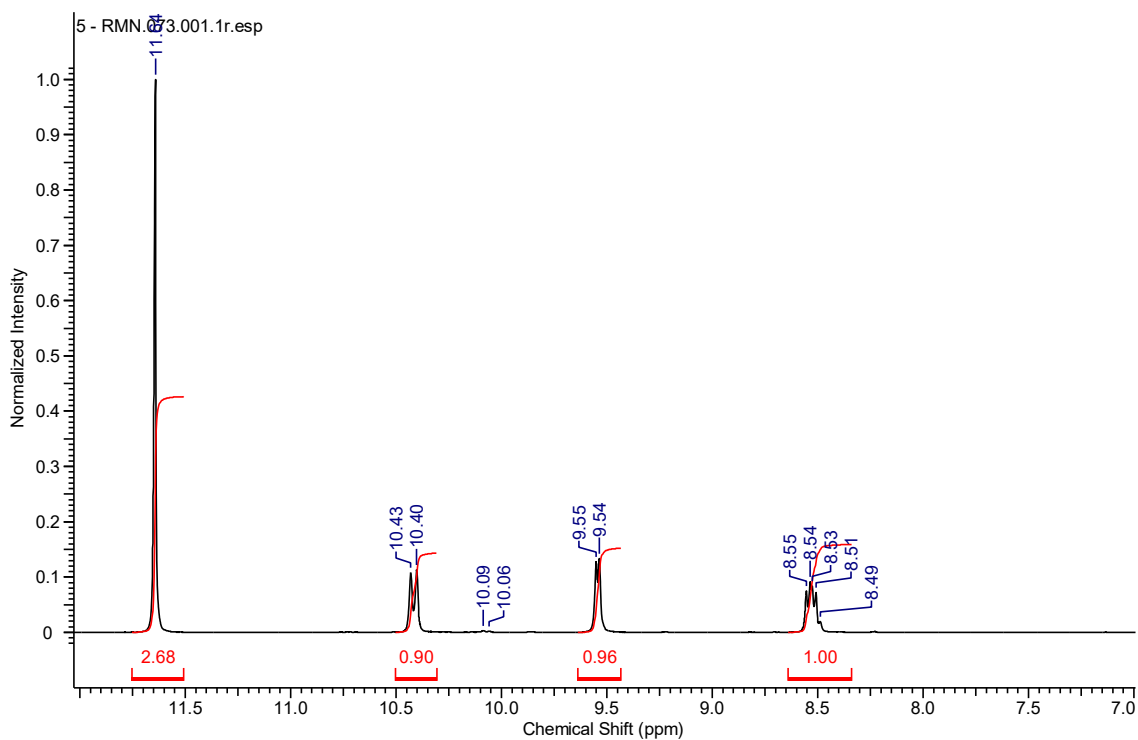
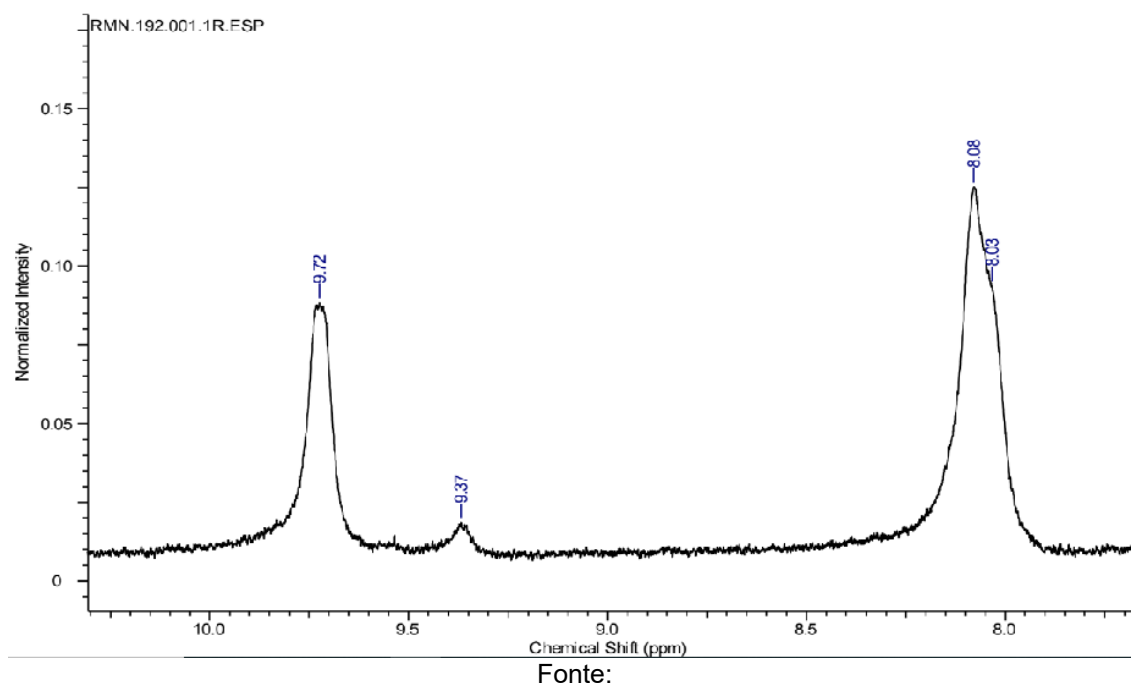


Figura 13 - Espectro RMN ^1H do dpqdTzol em TFA-d.

Ha= 9,55; Hb= 8,54; Hc= 10,40. O pico intenso em 11,64 é o próton residual do solvente. Os picos foram atribuídos de acordo com MIRANDA, 2008.

4.2.10 $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

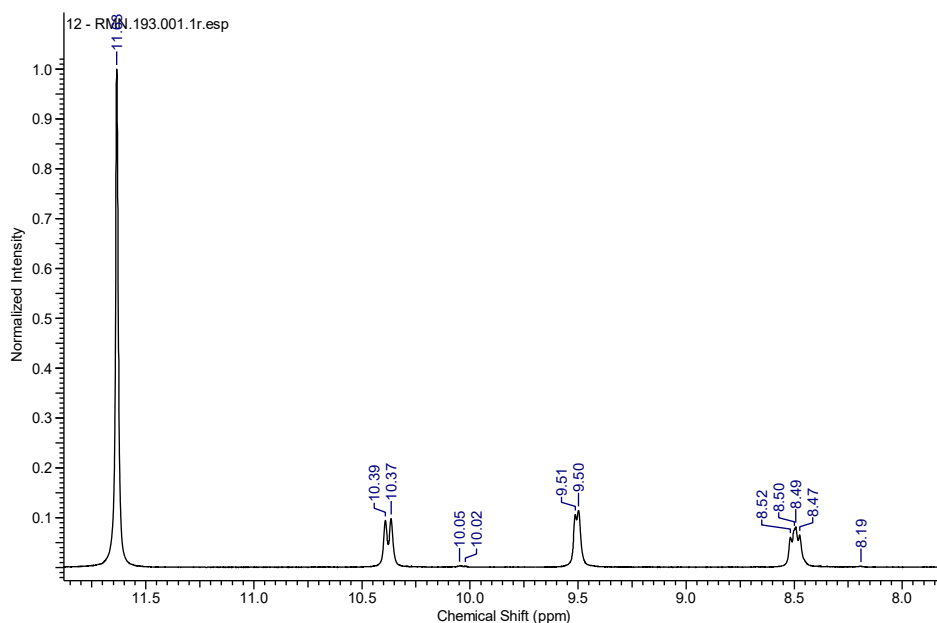
Figura 14 - Espectro RMN ^1H $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ em DMSO-d_6



$\text{H}_a = 9,72$; $\text{H}_b = 8,08$; $\text{H}_c = 9,37$. Os picos foram atribuídos conforme ChemBio Draw Ultra versão 11.01. Comparando o complexo $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ como ligante livre observa-se um deslocamento para campo mais baixo do H_a , fato que está relacionado com a migração de carga do Fe para o anel fenantrolínico, como esperado para uma TCML. Já os prótons H_b e H_c tiveram um deslocamento para campo mais alto, ao contrário do H_a , pois esses prótons se encontram mais distante do ponto de coordenação.

4.2.11 $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot\text{Cl}_2$, 1ª síntese

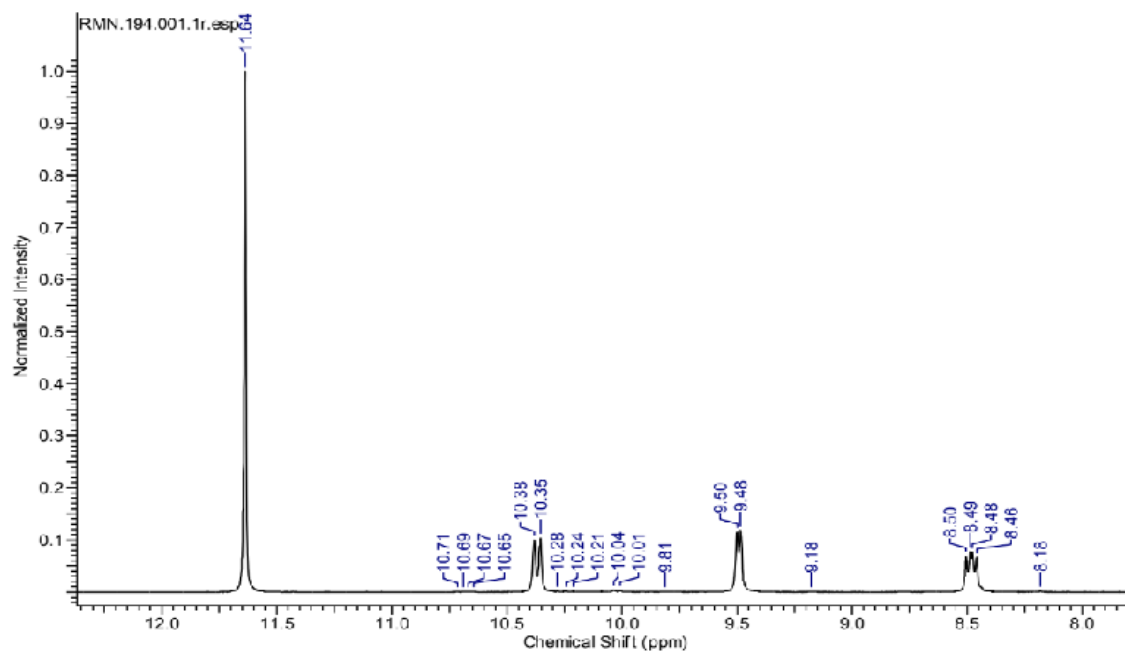
Figura 15 - Espectro RMN ^1H $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot\text{Cl}_2$ 1ª síntese, em TFA-d.



Ha= 10,37; Hb= 8,50; H3= 9,51. Os picos foram atribuídos conforme ChemBio Draw Ultra versão 11.01. O espectro de RMN do dpqdTzol e do $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot 2\text{Cl}$ são semelhantes, ou seja, a coordenação não ocorreu conforme evidenciado adiante, pelo espectro no infravermelho. A amostra analisada foi obtida da dissolução do suposto complexo em TFA-d. Na obtenção do espectro, o campo magnético e a radiofrequência do equipamento fazem a amostragem de uma secção da amostra que não inclui o fundo do tubo. Com isto, o espectro obtido é referente ao sobrenadante, um líquido amarelo, que provavelmente deve ser uma solução de dpdqtzol em TFA-d. Observou-se um corpo de fundo negro, o qual ainda será caracterizado.

4.2.12 $[\text{Ru}(\text{dpqdTz})_3]\cdot\text{Cl}_2$, 2ª síntese

Figura 16 - Espectro RMN ^1H $[\text{Ru}(\text{dpqdTz})_3]\cdot\text{Cl}_2$ 2ª síntese, em TFA-d



As mesmas considerações se aplicam para a 2ª síntese.

4.3 UV-VIS

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para análise de formação dos complexos por meio da comparação entre os espectros do ligante e de cada complexo, além da análise de possíveis transições de transferência de carga.

4.3.1 phen; $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$

Figura 17 - Espectros UV-vis da phen (a) e seus complexos com Fe(II) (b) e Ru(II) (c), em metanol, concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Referência: metanol.

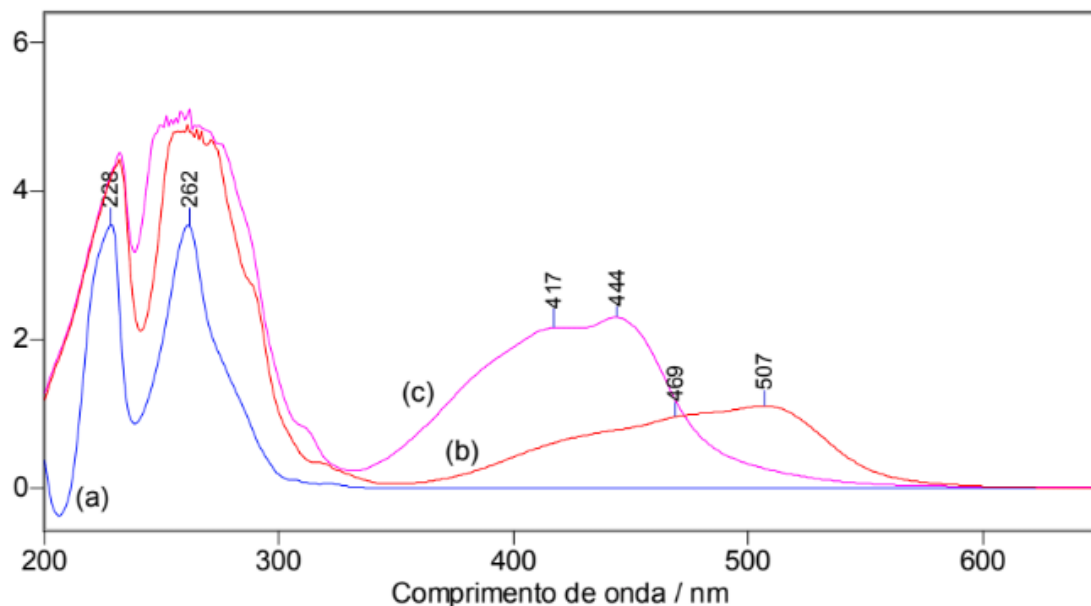


Tabela 2 Valores (nm) dos máximos das bandas de absorção (nm) e respectivos valores calculados de ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observadas nos espectros UV-Vis da phen (em metanol) e de seus complexos com Fe(II) (em metanol) e Ru(II) (em metanol).

phen	$\text{Fe}(\text{phen})_3.(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ru}(\text{phen})_3.(\text{ClO}_4)_2$	Atribuição
228 (35370)			$\pi \rightarrow \pi^*$
262 (35234)			$\pi \rightarrow \pi^*$
	469 (9618)		TCML
	507 (11508)		TCML
		417 (21550)	TCML
		444 (22944)	TCML

Os espectros de absorção foram investigados na região entre 200 e 600 nm, utilizando metanol como solvente. As transições eletrônicas da 1,10-fenantrolina ocorrem na região entre 220 e 280 nm, sendo de grande absorvidade molar e do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e TCML, conforme apresentado na Tabela 2. Os espectros dos complexos mostram que são substâncias altamente coloridas e que possuem transferência de carga metal- ligante, como

esperado [FARUS, 2016]. Os ombros observados correspondem a progressões vibrônicas, conforme já estabelecido no estudo por espectroscopia Raman ressonante feito por CLARK (1977). De modo geral, não se espera observar transições dd nestes complexos, pois, assumindo-se a geometria octaédrica, essas transições seriam proibidas pela regra de Laporte. Vale mencionar também que essa geometria octaédrica é assumida pelos complexos de Fe(II) com esses ligantes, conforme mostrado por MIRANDA (2008) através da medida dos espectros Mössbauer feitas no Depto de Física da UFSC pelo Prof. Dr. Valderez Drago.

4.3.2 phendxm; [Fe(phendxm)₃].(ClO₄)₂; [Ru(phendxm)₃].Cl₂

Figura 18 - Espectros UV-vis: (a) phendxm em DMSO; (b) [Fe(phendxm)₃].(ClO₄)₂ em DMSO; (c) [Ru(phendxm)₃].Cl₂ 1^a síntese, em metanol; (d) [Ru(phendxm)₃].Cl₂ 2^a síntese, em metanol; (e) [Ru(phendxm)₃].Cl₂ 3^a síntese, em metanol. Concentração 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

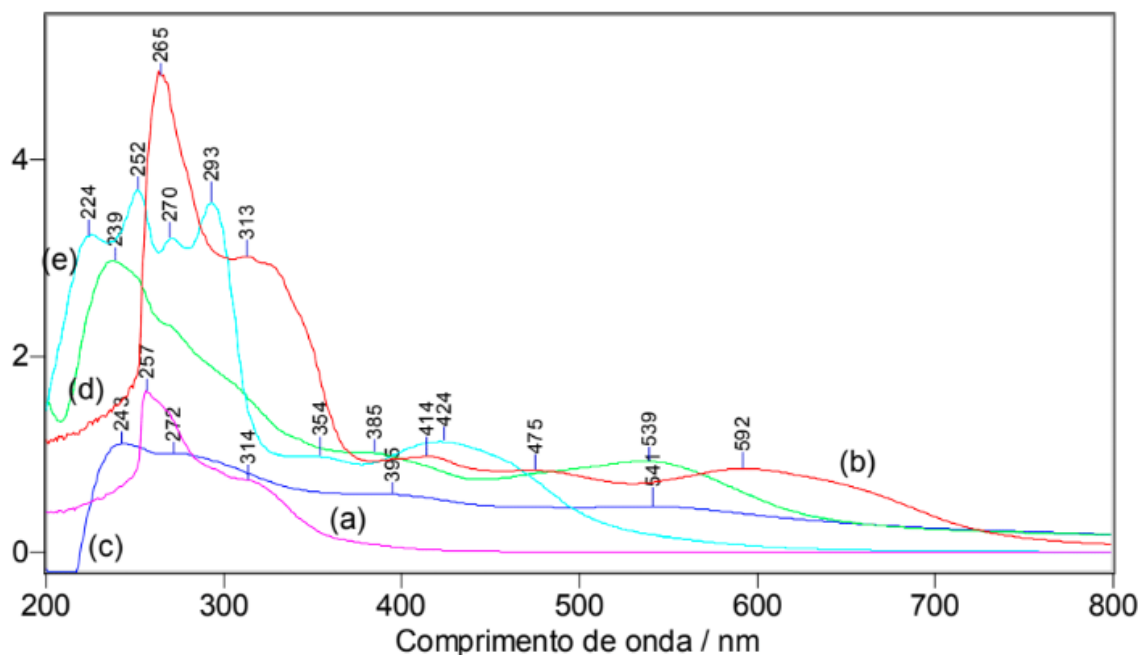


Tabela 3 Valores (nm) dos máximos das bandas de absorção (nm) e respectivos valores calculados de ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) observadas nos espectros UV-Vis da phendxm (em DMSO) e de seus complexos com Fe(II) (em DMSO) e Ru(II) (em metanol).

phendxm	Fe(phendxm) ₃ .(ClO ₄) ₂	Ru(phendxm) ₃ .Cl ₂ – 1 ^a sint	Ru(phendxm) ₃ .Cl ₂ – 2 ^a sint	Ru(phendxm) ₃ .Cl ₂ – 3 ^a sint	Atribuição
			238 (29697)	224 (32198)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		243 (11048)			$\pi \rightarrow \pi^*$
					$\pi \rightarrow \pi^*$
257 (16400)	265 (48874)	272 (10114)		252 (36852)	$\pi \rightarrow \pi^*$
				270 (32026)	$\pi \rightarrow \pi^*$
				293 (35645)	$\pi \rightarrow \pi^*$
314 (7400)	313 (30121)				$\pi \rightarrow \pi^*$
		395 (5923)	386 (10112)	354 (9751)	TC
	414 (9762)			424 (11278)	TCML
	475 (8342)				TCML
		541 (4719)	536 (9290)		TCML
	592 (8553)				TCML

Os espectros de absorção foram investigados entre 200 e 800 nm. Utilizou-se DMSO para os espectros de phendxm e $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3].(\text{ClO}_4)_2$, já para os espectros de $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3].\text{Cl}_2$ foi usado metanol. Analogamente ao que foi observado no espectro da 1,10-fenantrolina, o espectro da phendxm apresenta picos similares podendo ser caracterizados pelas transições eletrônicas do anel fenantrolínico. Diferente do que foi observado nos espectros de $[\text{Fe}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$, as bandas do ligante phendxm sofrem grandes deslocamentos e variações de intensidades relativas. No caso do $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3].(\text{ClO}_4)_2$, a grande intensidade das transições internas $\pi\text{-}\pi^*$ pode ser devida simplesmente a um fenômeno aditivo, lembrando que na molécula do complexo, há três moléculas de ligante e portanto, a força de oscilador esperada deveria ser também cerca de três vezes maior. Este complexo ainda chama a atenção pela sua extensa absorção na região do visível. Esta é uma característica desejável para um corante destinado a ser fotossensibilizante em células fotovoltaicas.

Já no caso do complexo $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3].\text{Cl}_2$, também foram observadas transições relativamente intensas na região do visível, e com respeito à região do UV, as transições internas $\pi\text{-}\pi^*$ sofrem um deslocamento mais acentuado e também alargamento. Lembrando que foram obtidos os espectros das amostras resultantes de três sínteses, a amostras 1^a síntese e 2^a

síntese concordam entre si. A julgar pela definição dos espectros, a 2ª síntese (método solvotérmico empregando intermediário P) teve mais êxito. O material obtido na solução da 1ª síntese (refluxo do ligante com $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) parece conter algo em suspensão, insolúvel no metanol empregado como solvente. Com respeito à 3ª síntese, cabe lembrar o uso da hidroquinona como agente promotor da redução do Ru(III) para Ru(II) . O resultado observado na 3ª síntese é surpreendente: o espectro eletrônico é completamente distinto dos da 1ª e 2ª sínteses, tanto na região do UV como na região do visível. Ainda se tenta compreender este resultado, lembrando que também os espectros de RMN ^1H resultaram distintos dos da 1ª e 2ª sínteses, com picos bem definidos (vide as seções 4.2.7, 4.2.8 e Apêndice).

4.3.3 dpqdtzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdtzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$

Figura 19 - Espectros UV-vis do dpqdtzol e seus complexos com Fe(II) e Ru(II) , em DMSO, concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Referência: DMSO.

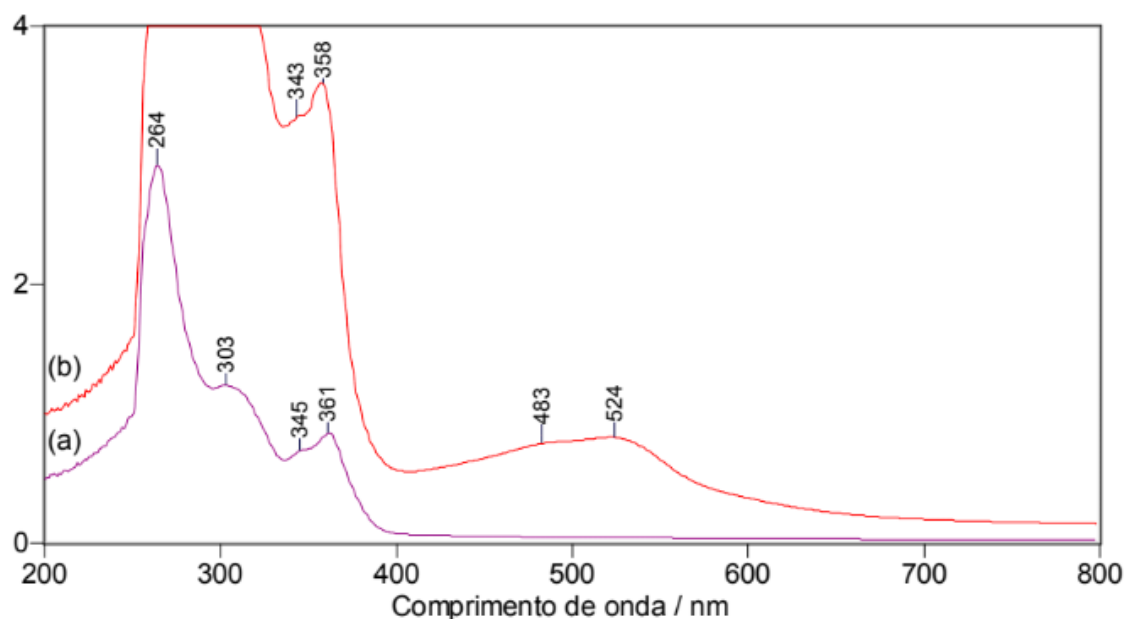


Tabela 4 Valores (nm) dos máximos das bandas de absorção (nm) e respectivos valores calculados de ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) observadas nos espectros UV-Vis do dpqdtzol e de seu composto de coordenação com Fe(II) em DMSO.

dpqdtzol	Fe(dpqdtzol) ₃ .(ClO ₄) ₂	Atribuição
264 (29251)		$\pi \rightarrow \pi^*$
303 (12202)		$\pi \rightarrow \pi^*$
345 (7183)	343 (32941)	$\pi \rightarrow \pi^*$
361 (8508)	358 (35579)	$\pi \rightarrow \pi^*$
	483 (7717)	TCML
	524 (8186)	TCML

Os espectros de absorção molar foram investigados entre 200 e 800 nm e utilizou-se DMSO como solvente. É possível notar uma pequena diferença quando se compara com os espectros dos complexos anteriores, no caso do dpqdtzol há o aparecimento de dois novos picos na região de 350 nm, que é característico da parte pirazínica da molécula. E vale ressaltar que há a presença do pico correspondente a TCML, porém com valores de ϵ mais baixos quando comparado com os espectros da 1,10-fenantrolina e seus complexos. Não foi possível obter os espectros do $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3].\text{Cl}_2$.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO IV

Os espectros FT-IR foram obtidos no Shimadzu Prestige 21, pela técnica de reflectância difusa (acessório Collector, SpectraTech). Para tal, as amostras foram diluídas e trituradas em KBr, o qual foi usado como referência. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} e cada espectro foi obtido por acumulação de 32 scans. Este equipamento encontra-se no Núcleo de Instrumentação e Pesquisa, Laboratório de Espectroscopia Vibracional, unidade José di Fillipi do campus Diadema.

Devido à imensa quantidade de dados originados tanto pela

espectroscopia no infravermelho como pela espectroscopia Raman, não foi possível proceder à análise destes dados pelo modo usual, que é o de colocar os picos nos espectros com o Software GRAMS 9.3 e organizar estes picos em tabelas, permitindo comparar os deslocamentos de modos vibracionais. Em outros trabalhos do grupo [NOWAI, 2011; MARIN, 2015; FERREIRA, 2016], estas análises eram complementadas com os cálculos *ab initio* dos modos vibracionais, permitindo a obtenção da descrição destes modos. Devido ao fato destes ligantes serem muito grandes, a descrição dos modos é bastante complexa. Mesmo assim, é possível diferenciar três regiões principais:

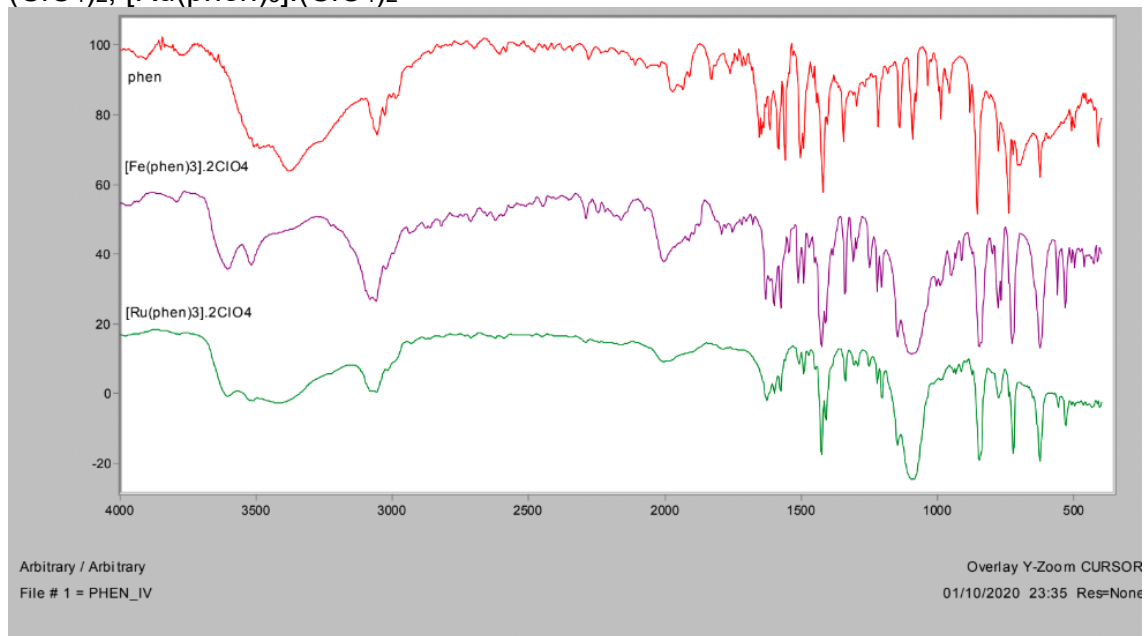
a) Região entre 3600 a 2700 cm^{-1} : contém os modos de estiramento OH, NH e CH. Os modos OH revelam também a presença ou ausência de moléculas de água de coordenação ou cristalização. Devido à técnica empregada (reflectância difusa) que utiliza o próprio KBr diluente como referência, as bandas nesta região são devidas ao composto e não à água presente no KBr (a qual aparece nos espectros obtidos em pastilhas de KBr, caso não se use uma pastilha de KBr puro como referência), devido à ótima compensação espectral.

b) Região entre 2000-800 cm^{-1} : contém principalmente os modos internos do ligante. Os modos C=N e alguns modos C=C dos anéis costumam ser sensíveis à coordenação com íons de metais de transição, devido à redistribuição de cargas que esta implica. Nesta região também aparecem alguns modos do contra-íon, usualmente os estiramentos X-O simétricos e assimétricos de perclorato, sulfato, nitrato, fosfato, carbonato, etc...

c) Região entre 800-50 cm^{-1} : nesta região aparecem os modos de energia mais baixa do ligante, muitos dos quais são torsões e deformações de ângulo. Também aparecem aqui os modos de estiramento e deformações de ângulo metal-ligante, os quais complementam a evidência espectroscópica vibracional da coordenação. Um excelente livro texto abordando a espectroscopia vibracional de compostos de coordenação é o de NAKAMOTO (2001).

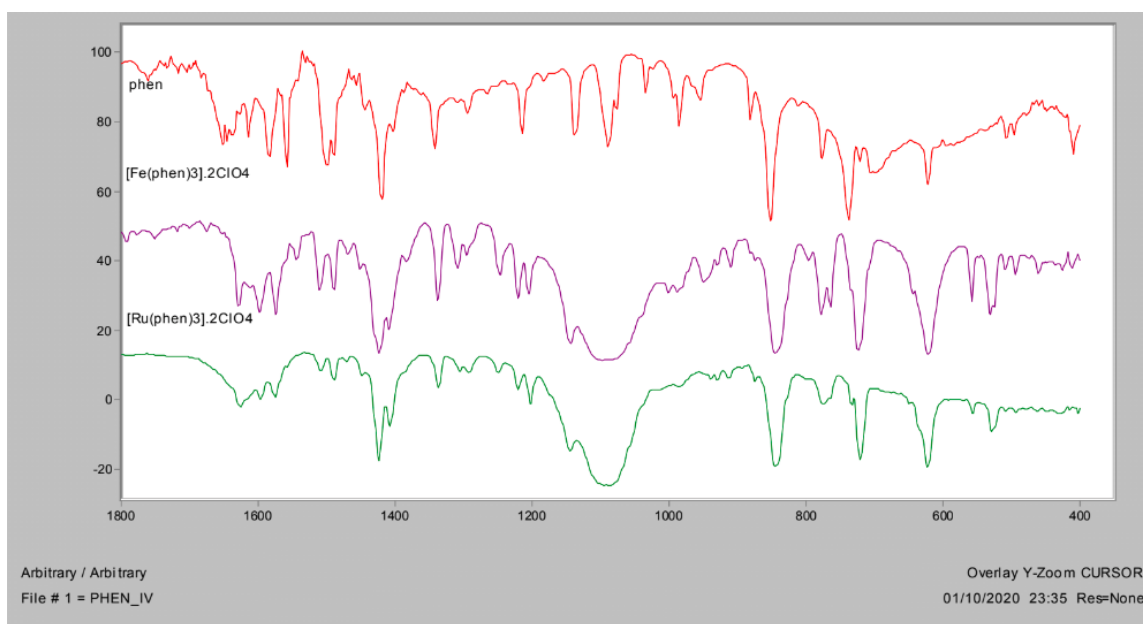
4.4.1 phen; [Fe(phen)₃].(ClO₄)₂; [Ru(phen)₃].(ClO₄)₂

Figura 20 - Espectro no IV de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹ do phen; [Fe(phen)₃].(ClO₄)₂; [Ru(phen)₃].(ClO₄)₂



4.4.2 phen; [Fe(phen)₃].(ClO₄)₂; [Ru(phen)₃].(ClO₄)₂— ampliado

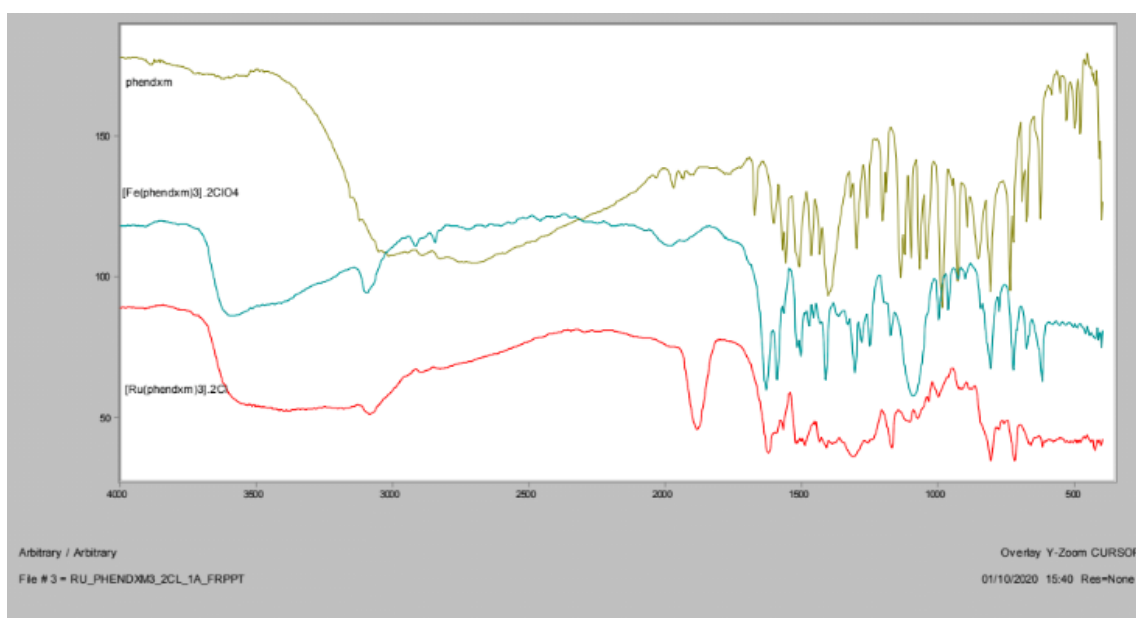
Figura 21 - Espectro no IV de 1800 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ do phen; [Fe(phen)₃].(ClO₄)₂; [Ru(phen)₃].(ClO₄)₂



Ambos complexos $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ são conhecidos na literatura e seus espectros são bastante similares entre si, como esperado para duas estruturas similares. A banda intensa do estiramento Cl-O assimétrico do contra-íon perclorato, em ca. 1100 cm^{-1} atesta a formação dos complexos. Os modos do ligante podem ser evidenciados pelas bandas em ca. 800 cm^{-1} (anel aromático) e ca. 1400 cm^{-1} (estiramento CN).

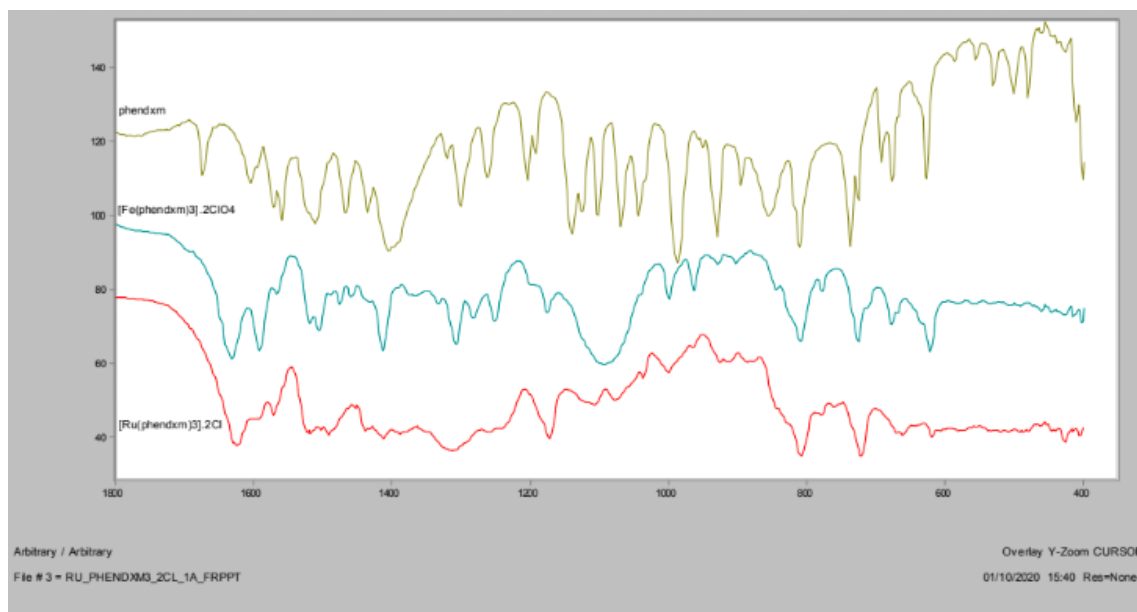
4.4.3 phendxm; $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot\text{Cl}_2$

Figura 22 - Espectro no IV de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} do phendxm; $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot\text{Cl}_2$



4.4.4 phendxm; $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3] \cdot \text{Cl}_2$ – ampliado

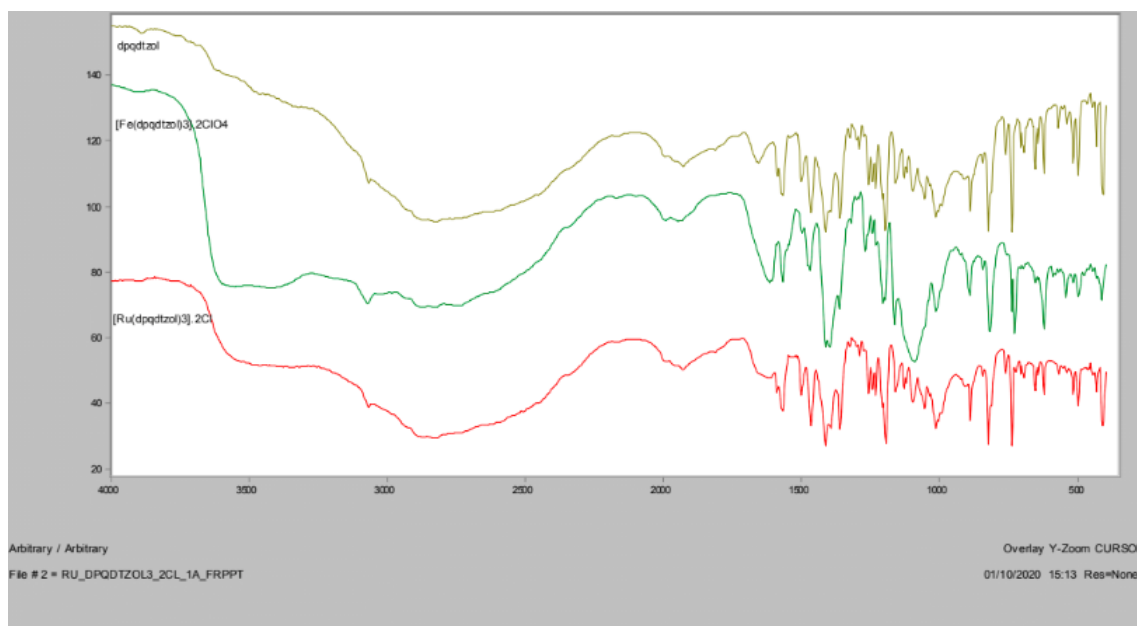
Figura 23 - Espectro no IV de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do phendxm; $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3] \cdot \text{Cl}_2$



Alguns pontos merecem destaque. Em primeiro, o aspecto da banda de estiramento OH, bastante alargada e pronunciado deslocamento batocrômico; que se justifica pela presença de intensas ligações de hidrogênio [JOTH1, 2017]. O segundo ponto é a significativa alteração do espectro do ligante quando coordenado, tanto ao Fe(II) como ao Ru(II): as bandas se tornam mais largas, ocorrem significativos deslocamentos de número de onda vibracional. No caso do complexo de Ru(II), surge uma intensa banda em ca. 1850 cm^{-1} , para a qual ainda não se propôs atribuição. Como esperado, é evidente a banda do perclorato (ca. 1100 cm^{-1}) no complexo de Fe(II), na região de 1550 cm^{-1} é observado o estiramento C=N, em 800 cm^{-1} tem-se o estiramento C-H aromático.

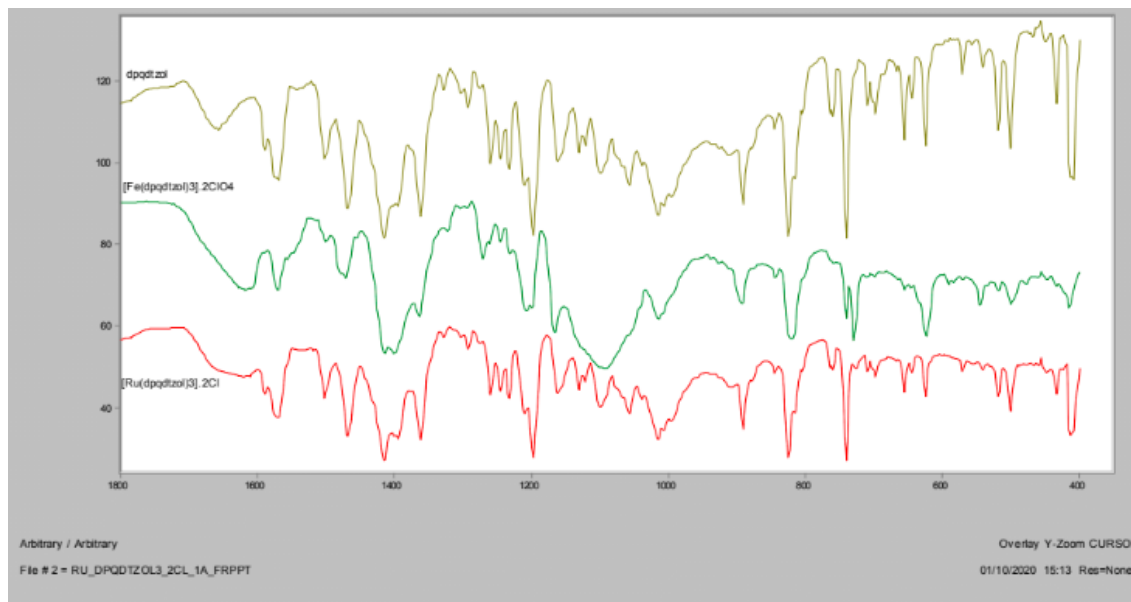
4.4.5 dpqdTzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot \text{Cl}_2$

Figura 24 - Espectro no IV de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} do dpqdTzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot \text{Cl}_2$



4.4.6 dpqdTzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot \text{Cl}_2$ – ampliado

Figura 25 - Espectro no IV de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do dpqdTzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3] \cdot \text{Cl}_2$



Análogo ao que se observou para a phendxm, também chama a atenção a posição e o alargamento da banda de estiramento N-H (ca. 3300 cm^{-1}), sugerindo a participação das ligações N-H em intensas ligações de hidrogênio, embora não se descarte a presença de água de cristalização. No caso do Ru(II), a evidente similaridade entre os espectros do ligante e do complexo sugerem fortemente a não formação do complexo, comprovando o que foi mostrado nos espectros de ^1H RMN. É interessante notar que há: (a) uma banda intensa em 1120 cm^{-1} no complexo $[\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3]$ característica do estiramento Cl-O; (b) bandas na região de 700 cm^{-1} a 800 cm^{-1} correspondentes ao anel aromático do dpqdTzol; (c) bandas na região de 1400 cm^{-1} características da ligação C-N dos anéis aromáticos; (d) banda em ca. 1570 cm^{-1} características das ligações C=C do anel aromático.

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

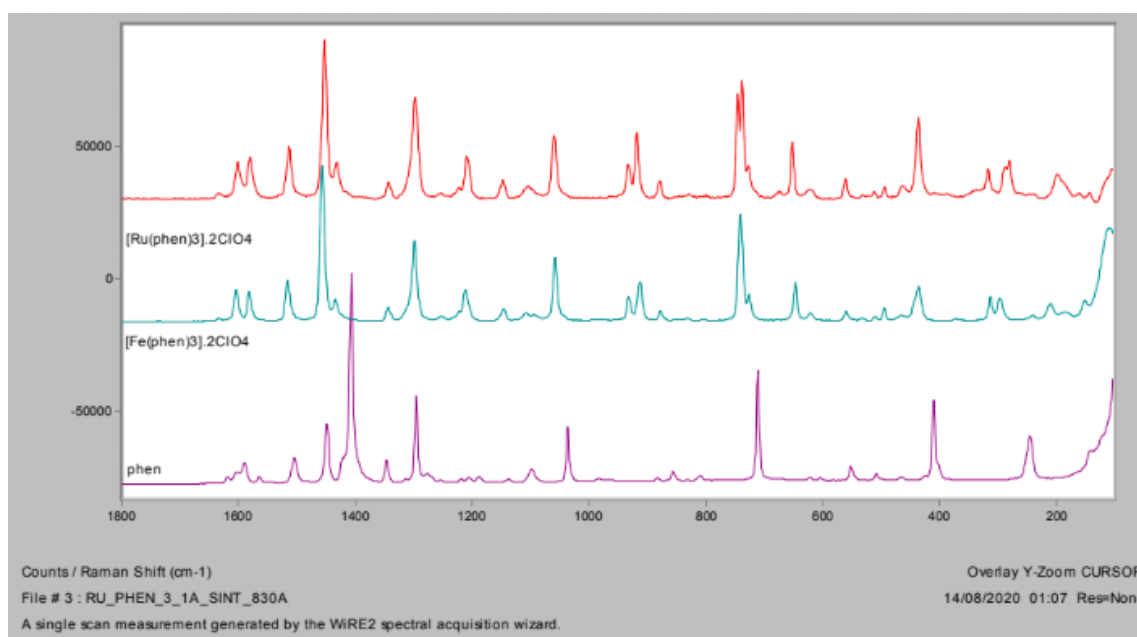
Os espectros Raman foram obtidos no microscópio Raman InVia, da Renishaw. Foram utilizadas as radiações excitantes 532 nm (disponível no LEM-IQUSP, espectros obtidos pelo Prof. Dr. Romulo A. Ando) e $632,8 \text{ nm}$ do laser de He-Ne com potência atenuada em 1% (equivalente a $0,17 \text{ mW}$).

Quando se observou fluorescência intensa com esta radiação, foi utilizada alinha em 830 nm do laser de GaAs, com potência atenuada em 1%(equivalente a 3 mW). A resolução espectral é de 4 cm^{-1} . Foram empregadas três acumulações de 30 segundos com a opção “cosmic ray removal” acionada, a qual retira do espectro final os picos finos espúrios causados por raios cósmicos que incidem na superfície do detector.

Vários desses espectros exigiram intenso e minucioso trabalho de ajuste e correção da linha base, devido à fluorescência que se observou em alguns espectros. Esse procedimento foi feito inteiramente no software GRAMS AI 3.9, usando o algoritmo “baseline correction – multiple points”. Tal procedimento permite apresentar todos os espectros sobrepostos, ampliados ao máximo para permitir a melhor observação das bandas. No caso particular do ligante dpqdtzol, foi necessário obter os espectros Raman em modo estático, em dois espectros separados. As figuras seguintes mostram os espectros Raman para ligantes e complexos:

4.5.1 phen; $[\text{Fe}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$

Figura 26 - Espectro Raman phen (roxo); $[\text{Fe}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$ (azul); $[\text{Ru}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$ (vermelho), excitação em 830 nm.

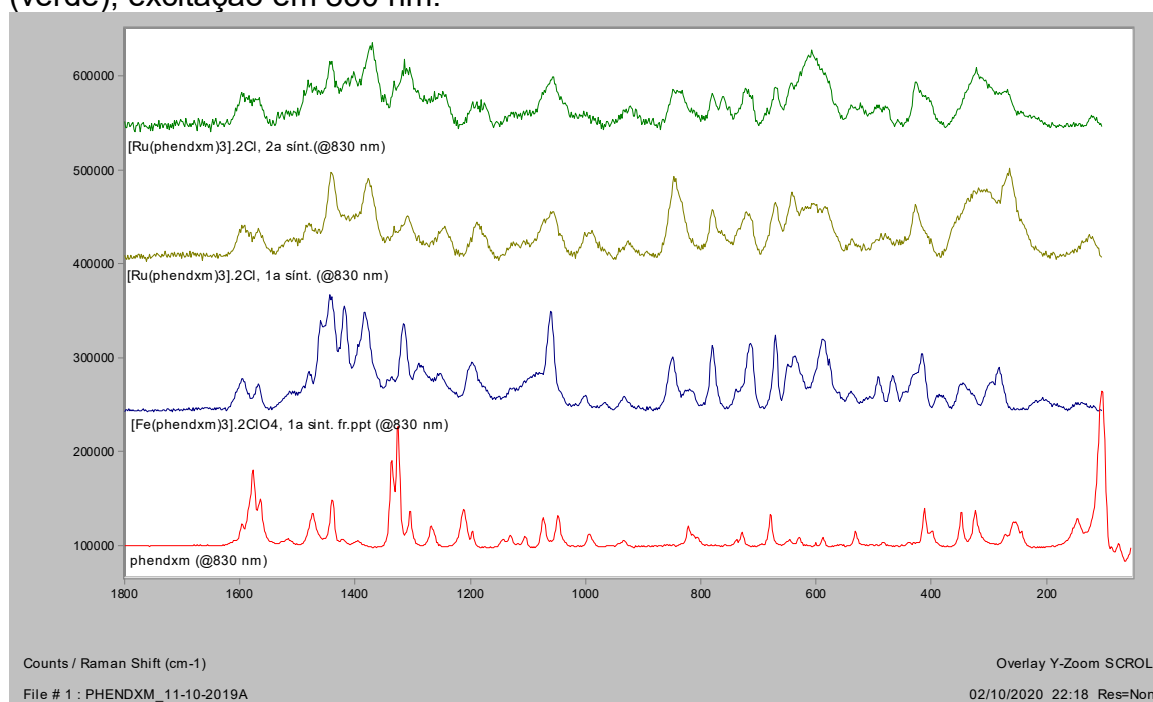


Os espectros Raman dos complexos $[\text{Fe}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$ e

$[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ são bastante similares, do mesmo modo como observado no caso dos espectros no infravermelho. Uma vantagem do emprego da espectroscopia Raman na caracterização de complexos é o fato de não aparecer no espectro as bandas do contra-íon. Tal ocorre provavelmente à muito maior seção de choque apresentada pelo cátion complexo $\text{M}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ do que eventuais contraíons (ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PF_6^- , triflato, etc...). É bem provável que a proximidade com a ressonância (transição de transferência de carga) contribua para aumentar significativamente a intensidade do espalhamento dos cátions complexos. Planeja-se utilizar a espectroscopia FT-Raman na caracterização destes complexos, pois a mesma poderá fornecer um espectro mais próximo do espectro Raman “normal”, devido ao fato de os equipamentos empregarem a radiação excitante em 1064 nm (laser de Nd:YAG).

4.5.2 phendxm; $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$

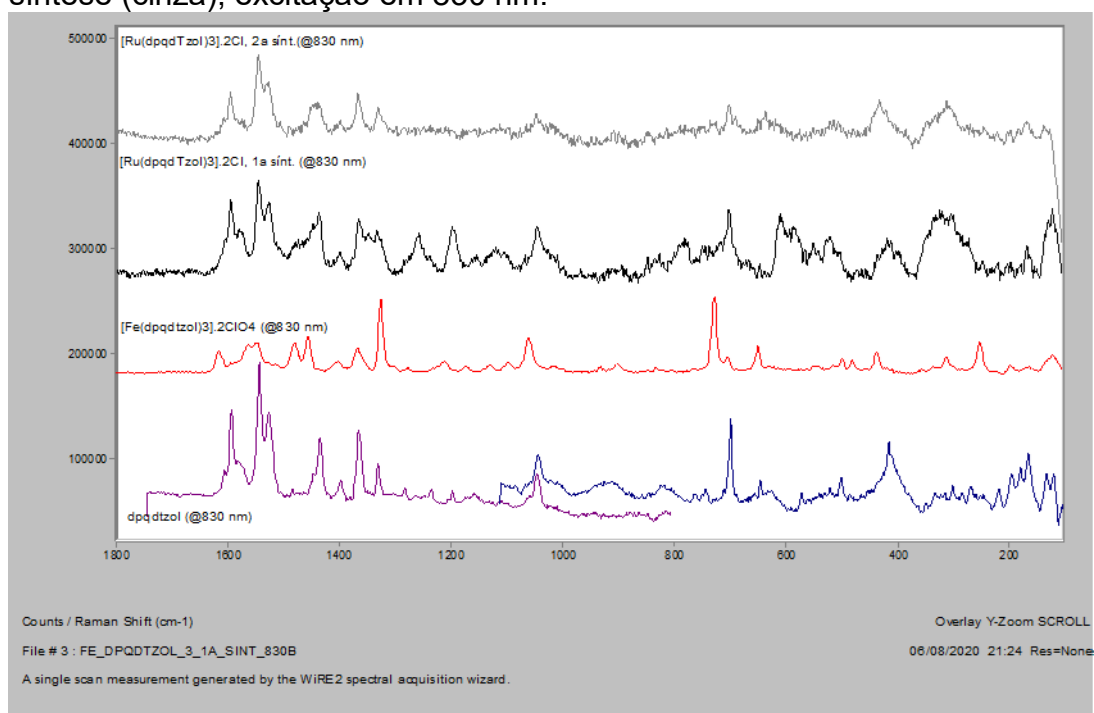
Figura 27 - Espectros Raman da phendxm (vermelho); $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$ (azul); $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$ 1ª síntese (cáqui), e $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\text{Cl}_2$ 2ª síntese (verde), excitação em 830 nm.



Nota-se um intenso modo de rede no espectro Raman da phenoxm abaixo de 1000 cm^{-1} . Diferente do padrão observado para as fenantrolinas, este ligante quando coordenado, apresenta as bandas da região de frequências baixas bastante intensificadas, faixa de $500\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$, tanto para o complexo de Fe(II) como para o de Ru(II). As bandas do ligante coordenado mudam bastante, levando-se até a acreditar numa possível alteração do ligante. O complexo de Ru(II) apresenta uma banda larga na região de 600 cm^{-1} , a qual poderia ser atribuída tentativamente a um modo de estiramento Ru-N. As bandas largas observadas para o complexo de Rutênio podem indicar uma estrutura desordenada no estado sólido, ou mesmo uma mistura.

4.5.3 dpqdtzol; $[\text{Fe}(\text{dpqdtzol})_3](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Ru}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$

Figura 28 - Espectros Raman do dpqdtzol (roxo e azul); $[\text{Fe}(\text{dpqdtzol})_3](\text{ClO}_4)_2$ (vermelho); $[\text{Ru}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$ 1ª síntese (preto), e $[\text{Ru}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$ 2ª síntese (cinza), excitação em 830 nm.



Para o complexo $[\text{Fe}(\text{dpqdtzol})_3](\text{ClO}_4)_2$, a formação deste se tornou evidente pela alteração do padrão de bandas do ligante. No caso dos complexos $[\text{Ru}(\text{dpqdtzol})_3]\text{Cl}_2$, a comparação detalhada entre os espectros do ligante e dos complexos mostra algumas bandas semelhantes, principalmente

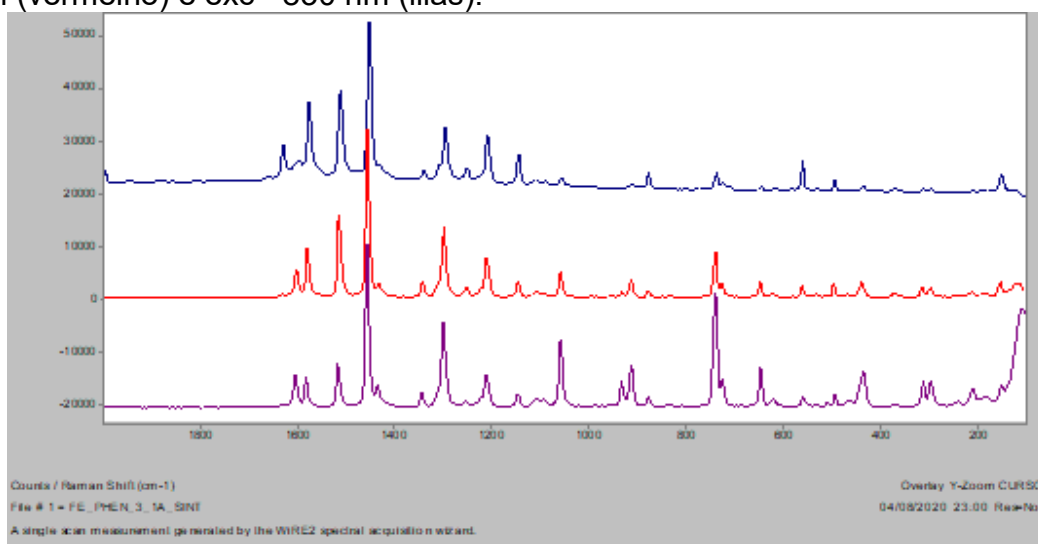
na região de alta frequência, ao passo que na região de baixa frequência, parece evidente a presença de uma outra substância.

4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE (RR)

Foram feitos os espectros Raman ressonantes, em caráter qualitativo. Neste tipo de abordagem do efeito RR, os espectros são obtidos da amostra pura, sem adição de padrão interno (KNO_3 ou Na_2SO_4). Quando se usa um microscópio Raman para obtenção dos espectros Raman ressonantes, se for feita a incorporação do padrão interno, corre-se o risco de focalizar o feixe do laser em um grão da amostra ou um grão do padrão, o que levaria a uma medida errônea. Os espectros Raman ressonantes com incorporação de padrão devem ser obtidos em espectrômetros Raman convencionais, sem microscópio, pois a área de amostragem será muito maior do que a que se verifica com o uso de microscópio. Os espectros RR estão mostrados a seguir.

4.6.1 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$

Figura 29 - Espectro Raman $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ exc= 532 nm (azul), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (lilás).

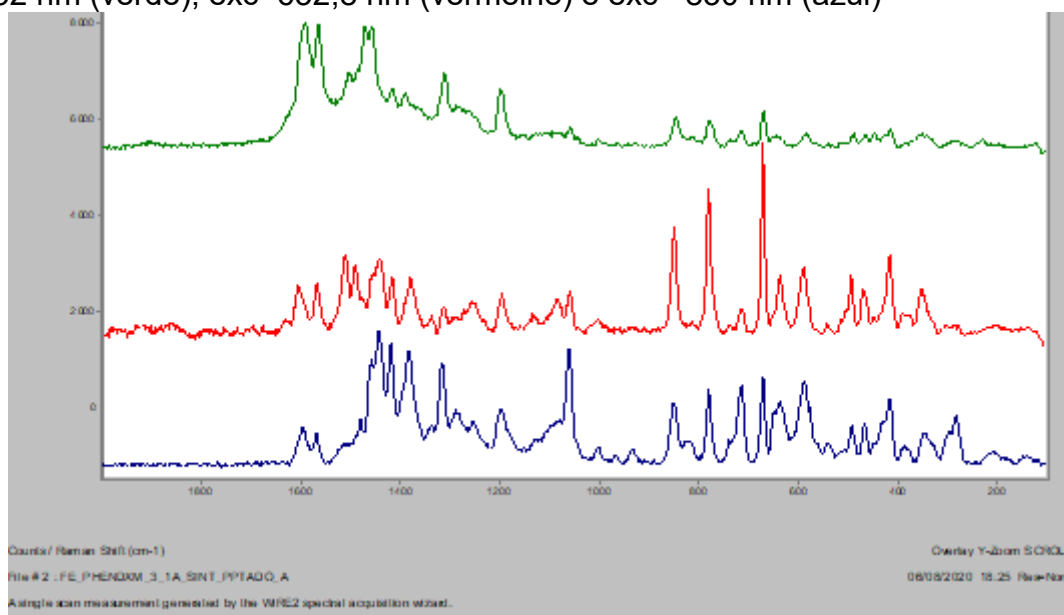


Observa-se intensificação dos modos da região entre 1000 a 1600 cm^{-1} . Este composto já foi investigado na literatura, e seus espectros foram obtidos para se avaliar o desempenho do microscópio Raman Renishaw InVia neste tipo de estudo. Sem o padrão, é difícil avaliar a priori se são as bandas da região de baixa frequência que intensificam na excitação em 830 nm ou se são

as bandas na região de 1600 cm^{-1} que intensificam com a excitação em 532 nm. Sabendo que este complexo já foi investigado por espectroscopia RR com incorporação de padrão interno e que o mesmo apresenta intensa banda de transferência de carga em ca. 500 nm, tais fatos levam a crer na segunda hipótese, a qual já foi devidamente investigada na literatura [CLARK, 1977].

4.6.2 $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3].(\text{ClO}_4)_2$ fração “precipitado”

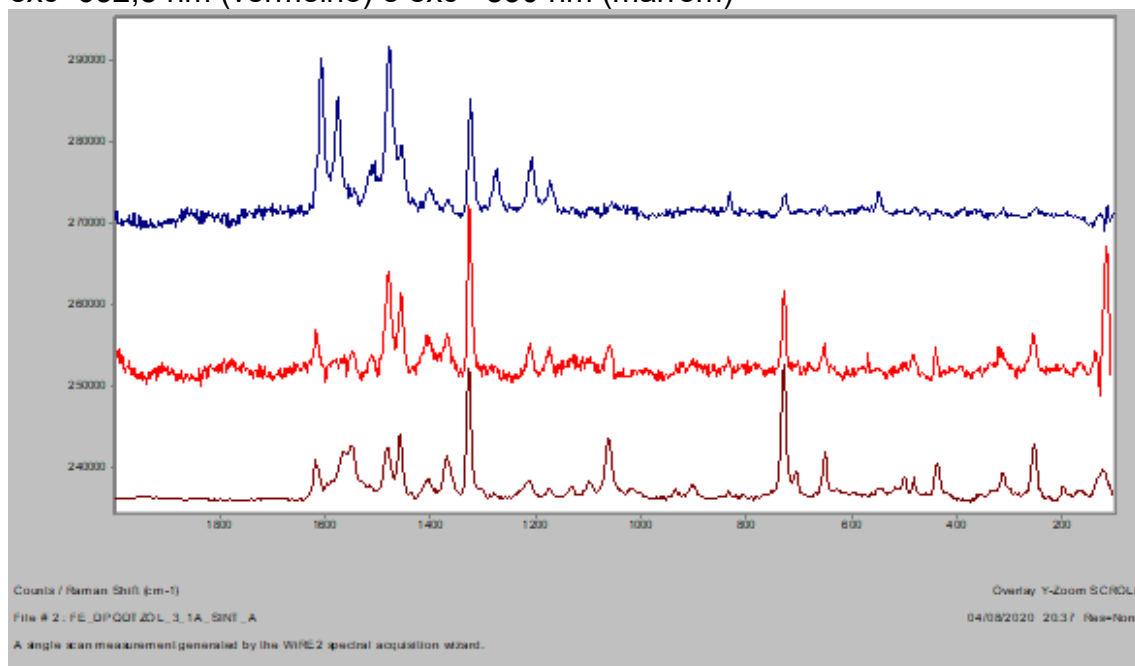
Figura 30 - Espectro Raman $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3].(\text{ClO}_4)_2$ fração “precipitado” exc= 532 nm (verde), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul)



Observa-se que no espectro do complexo há bandas de grande intensidade, principalmente, na região de baixo número de onda. Geralmente os complexos de Fe com fenantrolinas não apresentam sinais muito intensos nessa região. Essas bandas correspondem a modos de deformação dos anéis do ligante e aos estiramentos metal ligante. A intensificação máxima é observada para o espectro excitado em 632,8 nm, próximo à região do máximo de absorção desse complexo. Estudos prévios por TDDFT mostram uma diminuição do gap HOMO-LUMO no complexo $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3].(\text{ClO}_4)_2$ comparado ao complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3].(\text{ClO}_4)_2$, (GONÇALVES, 2020) muito embora o valor deste gap não corresponda diretamente à energia da transição eletrônica.

4.6.3 $[\text{Fe}(\text{dpqdTzoi})_3](\text{ClO}_4)_2$

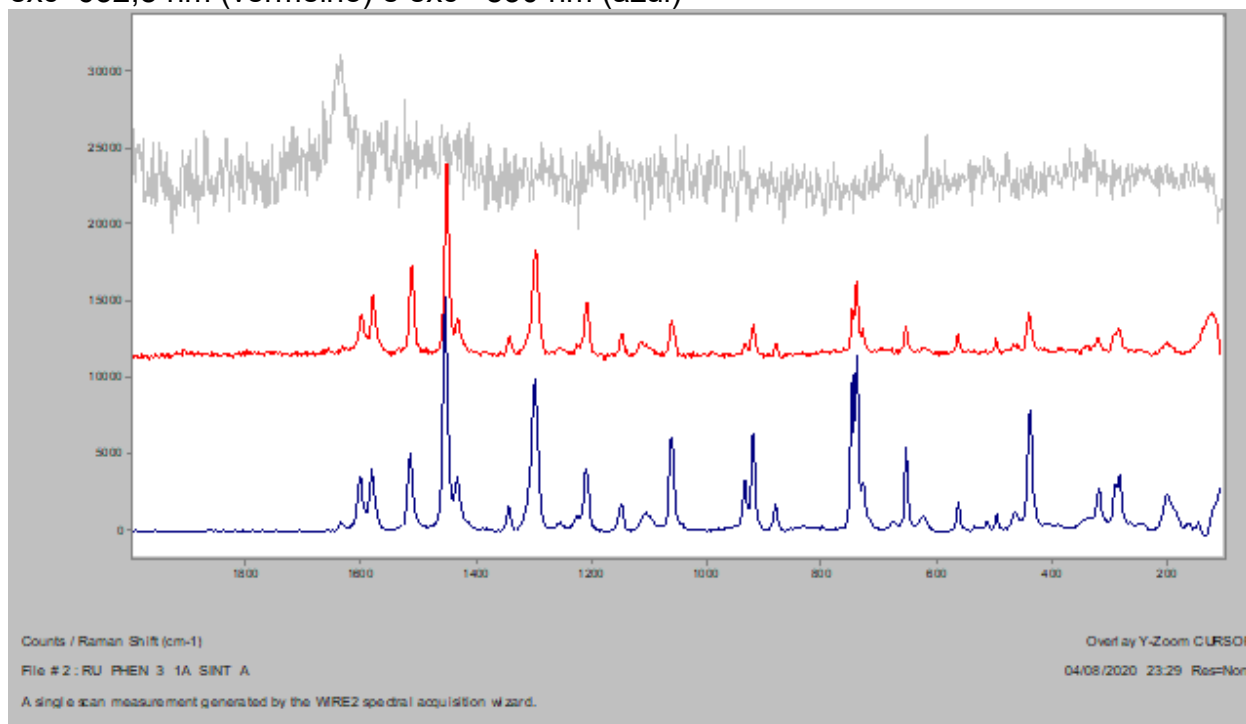
Figura 31 - Espectro Raman $\text{Fe}(\text{dpqdTzoi})_3(\text{ClO}_4)_2$ exc= 532 nm (azul), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (marrom)



Aqui verifica-se o padrão normal de intensificação observado nos complexos de Fe(II) com fenantrolina. O máximo de absorção deste complexo situa-se na região de 500 nm. Os picos presentes na região de 1400 a 1600 cm^{-1} apresentam grande intensificação no espectro em 532 nm, fato que pode ser explicado pelo efeito Raman pré-ressonante, uma vez que as transições eletrônicas metal ligante estão localizadas próximo a esta excitação.

4.6.4 $\text{Ru(phen)}_3\text{.}(\text{ClO}_4)_2$

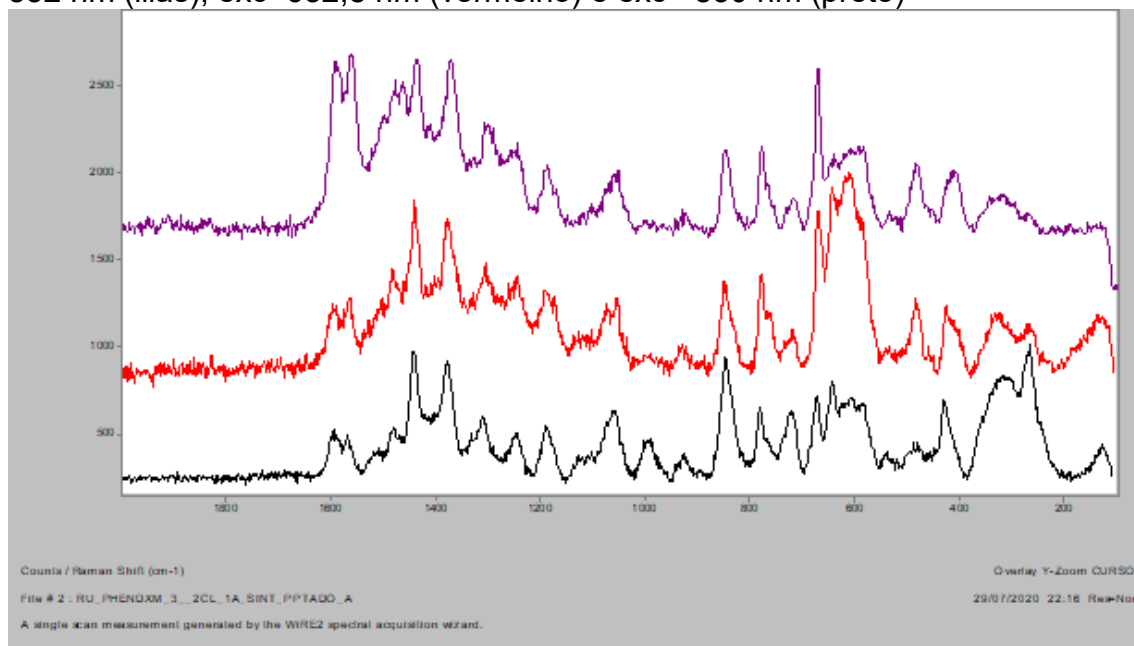
Figura 32 - Espectro Raman $[\text{Ru(phen)}_3]\text{.}(\text{ClO}_4)_2$ exc= 532 nm (cinza), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul)



À primeira vista, parece que a intensificação ressonante ocorre na excitação em 830 nm. Porém, como esse composto absorve na região do azul (é um sólido laranja), o que de fato ocorre é a intensificação dos modos na faixa de 1000 a 1600 cm^{-1} , quando se muda a excitação de 830 para 632,8 nm. A intensa fluorescência mascarou o espectro Raman na região do verde (exc=532 nm), o qual encontra-se apresentado depois de intenso tratamento da linha base. Consegue-se apenas observar uma banda na região de 1600 cm^{-1} .

4.6.5 $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot\text{Cl}_2$ – 1ª síntese fração “precipitado”

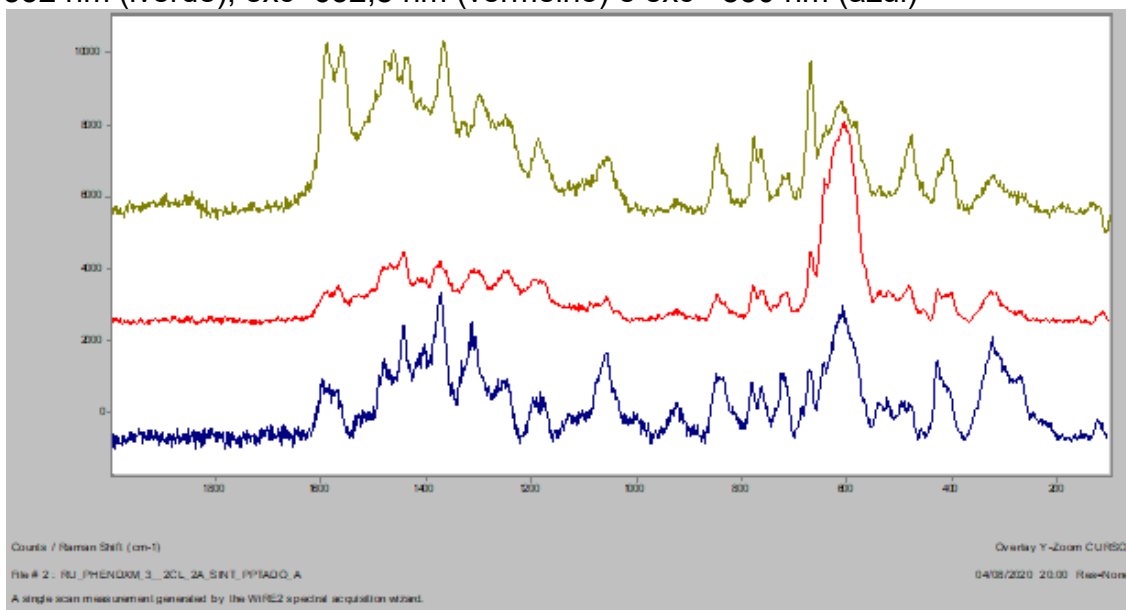
Figura 33 - Espectro $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot\text{Cl}_2$ – 1ª síntese fração “precipitado” exc= 532 nm (lilás), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (preto)



Conforme comentado, neste complexo há uma grande alteração do padrão de bandas do ligante livre. Parecem existir dois grupos cromóforos, o primeiro apresenta intensificação das bandas na região de 1600 cm^{-1} com excitação em 532 nm e o segundo, apresentou intensificação de uma banda larga na região de 600 cm^{-1} , provavelmente atribuída a um modo de estiramento Ru-N.

4.6.6 $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot\text{Cl}_2$ - 2ª síntese fração “precipitado”

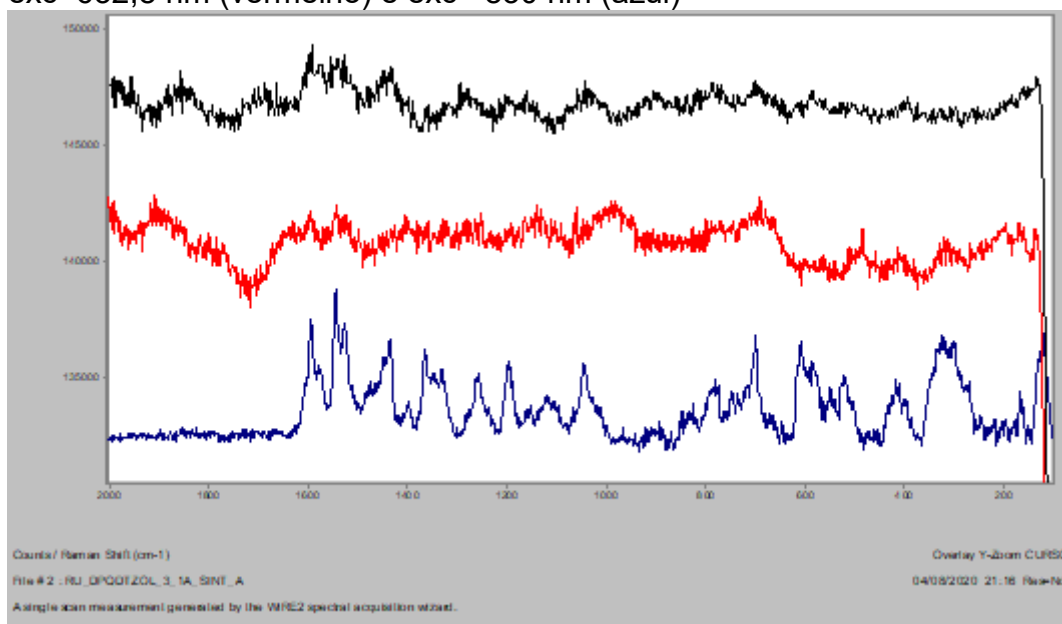
Figura 34 - Espectro $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot 2\text{Cl}$ – 2ª síntese fração “precipitado” exc= 532 nm (lverde), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul)



Para os espectros Raman do $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot\text{Cl}_2$ – 2ª síntese fração “precipitado” aplica-se o observado para $[\text{Ru}(\text{phendxm})_3]\cdot\text{Cl}_2$ - 1ª síntese fração “precipitado”, com mais evidência para o espectro em 632,8 nm.

4.6.7 $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot\text{Cl}_2$ – 1ª síntese

Figura 35 - Espectro $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot\text{Cl}_2$ - 1ª síntese exc= 532 nm (preto), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul)

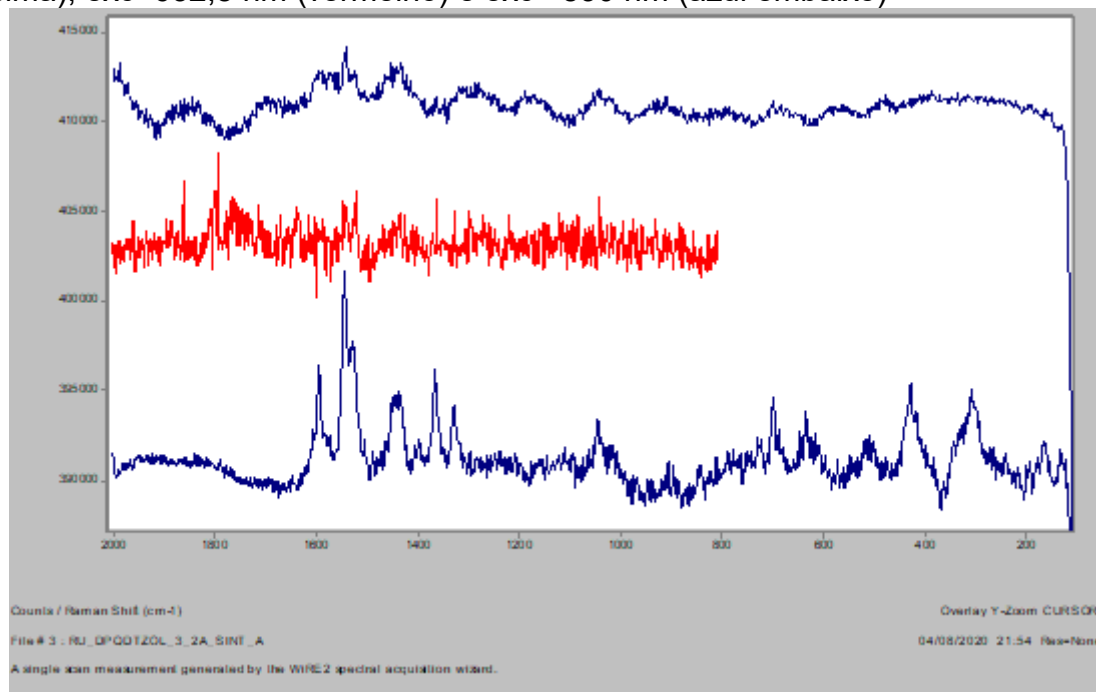


A fluorescência mascarou os espectros excitados pelos comprimentos

de onda 532 e 632,8 nm. Mesmo o profundo tratamento de linha base não permitiu recuperar informação espectral muito significativa.

4.6.8 $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot\text{Cl}_2$ – 2ª síntese

Figura 36 - Espectro $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot\text{Cl}_2$ – 2ª síntese exc= 532 nm (azul em cima), exc=632,8 nm (vermelho) e exc= 830 nm (azul embaixo)



As mesmas considerações válidas para o complexo $[\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3]\cdot\text{Cl}_2$ - 1ª síntese se aplicam aqui.

5. OBSERVAÇÕES

O ano de 2020 foi um ano totalmente atípico devido a pandemia causada pelo vírus, COVID- 19. Por conta disso, não foi possível realizar todas as análises referentes a 3ª síntese do complexo de Ru com hidroquinona e nem a técnica de LC-MS, como previsto, para auxiliar na elucidação dos compostos. A alternativa que o grupo encontrou para resolução desse último problema foi fazer a cromatografia de camada delgada para verificação da pureza dos compostos. As imagens seguem em Apêndice.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de todos os empecilhos que se teve no ano de 2020, de forma geral, foi possível obter bons resultados. Embora o grupo já tenha uma grande experiência na síntese de ligantes fenantrolínicos, algumas sínteses foram aprimoradas, e outras encontradas na literatura puderam ser verificadas. Os complexos com a phendxm foram sintetizados e apresentaram bons resultados, principalmente, o $[\text{Fe}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$, pois é um composto de fácil obtenção e que apresenta bons resultados quando comparado com o $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$. O complexo de Ru(II) com phendxm foi obtido, com rendimento melhor a partir do método solvotérmico, considerando os espectros UV-Vis. Ainda falta a caracterização pelo LC-MS, a qual será feita assim que disponível novamente. O fato de os espectros de ^1H RMN dos complexos de phendxm se apresentarem largos leva a crer na presença de vários componentes, formando uma mistura. Tentou-se separar essa provável mistura com auxílio da cromatografia de camada delgada, porém, aparentemente não foi possível a resolução da mistura. É interessante notar que os complexos que são caracterizados por ^1H RMN (caso dos complexos de Fe(II) e Ru(II) com phen), tanto os espectros de ^1H RMN como Raman e infravermelho são bem definidos. Também é interessante lembrar que os complexos de Ru(II) com phendxm formaram pós cristalinos, onde se pode ver cristais bem formados ao microscópio óptico, o que foi observado durante a obtenção dos espectros Raman no microscópio Raman; no caso do complexo de Fe(II) com phendxm, sempre se obtém um pó escuro fino. Como este complexo foi obtido por refluxo, com agitação constante, talvez ele não tenha tido a oportunidade de sua solução resfriar lentamente, sem agitação, diferente do caso da síntese solvotérmica. Neste sentido, poder-se-á testar uma recristalização solvotérmica, para ver se isto influenciará nos espectros dos materiais obtidos. A terceira síntese do complexo de Ru(II) com phendxm, por sua vez, mostrou um espectro de ^1H RMN bem definido, porém se verificou que o ligante utilizado foi acidentalmente a monooxima, resultado de uma síntese da phendxm utilizando um método que verificou-se não funcionar (trocando o BaCO_3 por Na_2CO_3). Este sistema será investigado posteriormente com mais detalhes, pois realmente intrigou a qualidade do espectro de ^1H RMN. Já para o caso do

dpqdtzol, os complexos de Ru(II) não foram bem sucedidos. O próprio ligante dpqdtzol é de difícil obtenção e não houve êxito nas duas primeiras sínteses. O complexo de Fe(II) com dpqdtzol foi preparado e sua composição esperada foi confirmada através de testes preliminares com a técnica LC-MS. No caso do complexo de Ru(II), a síntese não obteve êxito, o que leva a crer que na baixa reatividade deste ligante com o Ru(II). Forma-se apenas um material escuro, o qual ainda está sendo caracterizado.

7. BIBLIOGRAFIA

ALESSIO, E. et al, *Inorg.Chem.* 30, 609-618, 1991.

AMOUYAL E. et al; *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*,1841, 1990, DOI: 10.1039/DT9900001841.

AROMI, G. et al; *Coord.Chem.Rev.* 255, 485–546, 2011.

ATKINS, P.W. et al., *Shriver and Atkins's Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, Oxford University Press, Oxford, 2010.

BARRY, Nicolas P. E.; Sadler, Peter J., 100 years of metal coordination chemistry: from Alfred Werner to anticancer metallodrugs, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 86, no. 12, 2014, pp. 1897-1910, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0504>.

BODIGE, S.; MacDonnell, F. M.; *Tetrahedron Letters*, 38(47), 8159-8160,1997.

BROWNE, WR.; McGarvey, J.J.; Raman scattering and photophysics in spin-state-labile d(6) metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 250(13-14), 1696-1709, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.01.009>.

BROWNE, W. R.; McGarvey, J.J., The Raman effect and its application to electronic spectroscopies in metal-centered species: Techniques and investigations in ground and excited states. *Coordination Chemistry Reviews* 251(3-4), 454-473, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.04.019>.

CARLI, F.P., Síntese e caracterização espectroscópica de compostos de coordenação contendo o ligante 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (PHEN-DXM), Trabalho de Conclusão de Curso, UNIFESP Campus Diadema, 2013.

CLARK, R.J.H. et al., *Inorganic Chemistry*, 16(1), 84, **1977**.

FARUS, O. A. et al., "Preparation and Spectroscopic and Eletrochemical Properties of Complexes of Dibenzo-and Dipyrido-Substituted 1,4-Diazines. *Rus.J.Gen.Chem.*,v. 76, 311-316, 2006.

FERREIRA, Rafael C.; Síntese e caracterização espectroscópica de compostos de coordenação contendo o ligante dipirido [3,2-f:2',3'-h]quinoxalina-2,3 ditetrazol, dissertação de mestrado, UNIFESP, 2016.

GAO, P.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M.D.K., "Advanced concepts in photovoltaics", capítulo 6, - Chemistry of Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells pg 186-24, The Royal Society of Chemistry, 2014.

GONÇALVES, N.S, de Camargo, C.B.D., Theoretical investigation of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3](\text{ClO}_4)_2$ electronic spectra by TDDFT methodology, resumo submetido à 43a Reunião Anual da SBQ e aceito para apresentação virtual.

HARA, K. et al; Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Solar Cells Based on Ruthenium(II) Phenanthroline Complex Photosensitizers; *Langmuir* 17(19), 5992–5999, 2001.

JOTHI, A.I.; Alexander, V.; CrystEngComm 19, 5251, 2017.

KALYANASUNDARAM, K; Zakeeruddin, Shaik M.; Gratzel, M.; Artificial Photosynthesis: Chemical Approaches to Solar Energy, Elsevier, 2018.

KAUFFMAN, George B.; Sophus Mads Jørgensen and the Werner-Jørgensen Controversy, *Historical Studies in the Physical Sciences* 6, 180–204, 1975, doi:<https://doi.org/10.2307/27757198>.

KLEINEWEISCHEDE, A.; Mattay, J.; Synthesis of Amino and Bis(bromomethyl)-Substitued Bi- and Tetradentate N-Heteroaromatic Ligands: Building Blocks for Pyrazino-Functionalized Fullerene Dyads. *Eur. J. Org. Chem.*, 947-957, 2006, <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500548>.

LIN, Z. et al., *Materials Today* 18(3) 155- 162, 2015

LUIS, Ena T. et al; Efficient microwave-assisted synthesis and characterization of key ruthenium(II) polypyridyl complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ and $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$, *Journal of Coordination Chemistry*, 69:11-13, 1686-1694 (2016), DOI:10.1080/00958972.2016.1194404.

MARIN, Jayr H., Síntese, Caracterização e Estudos Espectroscópicos de Complexos Contendo o Ligante BPG, Trabalho de Conclusão de Curso, orientado por Norberto S. Gonçalves, Depto de Ciências Exatas e da Terra, UNIFESP, 2015.

MIRANDA, F. S.; Desenvolvimento e estudo teórico de novos ligantes derivados da 1,10-fenantrolina e seus complexos de ferro(II). Florianópolis: UFSC, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química, 2008.

NAKAMOTO, Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, SN-9780471988472, 2006.
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>

NOWAI, A.K.; “Síntese e Espectroscopia Molecular de Compostos de Coordenação Contendo Ligantes Estendidos Derivados da Fenantrolina”, Trabalho de Conclusão de Curso, orientado por Norberto S. Gonçalves, Depto de Ciências Exatas e da Terra, UNIFESP, 2011.

NOZIK, A.J. et al, Advanced Concepts in Photovoltaics, Royal Society of Chemistry, Oxford, 2014.

PATROCÍNIO, Antonio O.T.; Iha, Neyde Y.M.; Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais; Quím. Nova 33(3), 574-578, 2010.

SANTOS, L. M. et al; Química de Coordenação: Um Sonho Audacioso de Alfred Werner, Rev.Virtual Quim. 6(5), 1260-1281, 2014, data de publicação na Web: 6 de julho de 2014.

TOSONYAM, Azad T., Synthesis and Characterisation of Novel Phenanthroline Quinone Derivatives and their Evaluation as Alzheimer’s Disease Therapeutic Active Ingredients, Faculty of Science, School of Mathematical and Physical Sciences, Department of Chemistry, University of Technology Sydney, 2018, <http://hdl.handle.net/10453/127995>, acessado em 26/02/2021.

TUREL, Iztok et al, Acta Chim.Slov. 62, 337–345, 2015. Essa rota emprega o complex intermediário de Ru(III), cuja síntese está descrita em (ALESSIO, Enzo et al, Inorg. Chem. 1991, 30, 609-618).

VICENTE, F.; Síntese, caracterização e avaliação da atividade antimicrobiana invitro de complexos formados a partir de metais da primeira série de transição com oligante 5,6-dioxima-1,10--fenantrolina; 2008; 75 p.; Dissertação (Mestrado em Química); Centro de Ciências Físicas e Matemáticas; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis 2008

YELLA, Aswani et al; Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency; *Science* 334, Issue 6056, 629-634, 2011.

ZHANG, S. et al., Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges; *Energy Environ.Sci.* 6, 1443–1464, 2013.

ZHENG, R.H. et al, Chin.Chem.Lett 21(11), 1270-1272, 2010.

8. APÊNDICE

Tabela 5 - Possíveis complexos de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ formados

[Fe(phen)₃].(ClO₄)₂ ou (C₃₆H₂₄N₆Cl₂O₈Fe)

	% C	% H	% N
Média do experimental	53,63	3,07	10,54
Teórico (ML ₃)	54,36	3,04	10,57
ML ₃ . H ₂ O	53,16	3,22	10,33
ML ₃ . 2 H ₂ O	52,01	3,39	10,11
ML ₃ . 3 H ₂ O	50,9	3,56	9,89
ML ₃ . 4 H ₂ O	49,85	3,72	9,69
ML ₃ . CH ₃ OH	53,71	3,41	10,16
ML ₃ . 2 CH ₃ OH	53,11	3,75	9,78
ML ₃ . 3 CH ₃ OH	52,54	4,07	9,43
ML ₃ . 4 CH ₃ OH	52,02	4,37	9,1
ML ₃ . CH ₃ OH. H ₂ O	52,57	3,58	9,94
ML ₃ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	51,47	3,74	9,73
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	52,98	3,98	9,76
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	50,97	4,05	9,38

Tabela 6 - Possíveis complexos de [Ru(phen)₃].(ClO₄)₂ formados

	[Ru(phen)₃].(ClO₄)₂ ou C₃₆H₂₄N₆Cl₂O₈Ru		
	% C	% H	% N
Média do experimental	49,05	2,95	9,67
Teórico (ML ₃)	51,44	2,88	10
ML ₃ . H ₂ O	50,36	3,05	9,79
ML ₃ . 2 H ₂ O	49,32	3,22	9,59
ML ₃ . 3 H ₂ O	48,33	3,38	9,39
ML ₃ . 4 H ₂ O	47,38	3,53	9,21
ML ₃ . CH ₃ OH	50,93	3,23	9,63
ML ₃ . 2 CH ₃ OH	50,45	3,57	9,29
ML ₃ . 3 CH ₃ OH	50,01	3,87	8,97
ML ₃ . 4 CH ₃ OH	49,59	4,16	8,68
ML ₃ . CH ₃ OH. H ₂ O	49,9	3,39	9,44
ML ₃ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	48,91	3,55	9,25
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	50,56	3,71	9,11
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	48,52	3,86	8,93

Tabela 7 - Possíveis complexos de [Fe(phen_{dxm})₃].(ClO₄)₂ formados

[Fe(phen_{dxm})₃].(ClO₄)₂ ou C₃₆H₂₄N₁₂Cl₂O₁₄Fe

	% C	% H	% N
Média do experimental	41,65	2,64	15,04
Teórico (ML ₃)	44,33	2,48	17,23
ML ₃ . H ₂ O	43,53	2,64	16,92
ML ₃ . 2 H ₂ O	42,75	2,79	16,62
ML ₃ . 3 H ₂ O	42	2,94	16,33
ML ₃ . 4 H ₂ O	41,28	3,08	16,05
ML ₃ . CH ₃ OH	44,11	2,8	16,68
ML ₃ . 2 CH ₃ OH	43,91	3,1	16,17
ML ₃ . 3 CH ₃ OH	43,72	3,39	15,69
ML ₃ . 4 CH ₃ OH	43,53	3,65	15,23
ML ₃ . CH ₃ OH. H ₂ O	43,34	2,95	16,39
ML ₃ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	42,59	3,09	16,11
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	43,16	3,24	15,89
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	42,44	3,37	15,63

Tabela 8 - Possíveis complexos de [Ru(phendxm)₃].Cl₂ formados

	[Ru(phendxm) ₃].Cl ₂ ou C ₃₆ H ₂₄ N ₁₂ Cl ₂ O ₆ Ru		
	% C	% H	% N
Média do experimental - 1° Síntese	35,84	2,91	13,62
Média do experimental - 2° Síntese	40,4	3,12	15,46
Teórico (ML ₃)	48,44	2,71	18,83
ML. 2 H ₂ O	32,16	2,7	12,5
ML. 2 CH ₃ OH	35,3	3,39	11,76
ML ₂ . H ₂ O	43	2,71	16,71
ML ₂ . 2 H ₂ O	41,87	2,93	16,28
ML ₂ . 3 H ₂ O	40,8	3,14	15,86
ML ₂ . 4 H ₂ O	39,79	3,34	15,47
ML ₂ . 5 H ₂ O	38,82	3,53	15,09
ML ₂ . 6 H ₂ O	37,9	3,71	14,73
ML ₂ . 7 H ₂ O	37,03	3,88	14,39
ML ₂ . 8 H ₂ O	36,19	4,05	14,07
ML ₂ . CH ₃ OH. H ₂ O	43,87	2,95	16,37
ML ₂ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	42,74	3,16	15,95
ML ₂ . CH ₃ OH. 3 H ₂ O	41,68	3,36	15,55
ML ₂ . CH ₃ OH. 4 H ₂ O	40,66	3,55	15,17
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	42,52	3,57	15,26
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	41,5	3,75	14,89
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. 3 H ₂ O	40,53	3,92	14,53
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. 4 H ₂ O	39,55	4,21	14,19
ML ₃ . H ₂ O	47,48	2,88	18,46
ML ₃ . 2 H ₂ O	46,56	3,04	18,1

ML ₃ . 3 H ₂ O	45,67	3,19	17,75
ML ₃ . 4 H ₂ O	44,82	3,34	17,42
ML ₃ . CH ₃ OH	48,06	3,05	18,18
ML ₃ . 2 CH ₃ OH	47,71	3,37	17,57
ML ₃ . 3 CH ₃ OH	47,37	3,67	17
ML ₃ . 4 CH ₃ OH	47,06	3,95	16,47
ML ₃ . CH ₃ OH. H ₂ O	47,14	3,21	17,83
ML ₃ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	46,26	3,36	17,5
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	46,82	3,52	17,24
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	45,97	3,65	16,93

Tabela 9 - Possíveis complexos [Fe(dpqdTzol)₃].(ClO₄)₂ formados**[Fe(dpqdTzol)₃].2ClO₄ ou C₄₈H₂₄N₃₆Cl₂O₈Fe**

	% C	% H	% N
Média do experimental	41,48	2,59	35,43
Teórico (ML ₃)	42,4	1,78	37,09
ML ₃ . H ₂ O	41,85	1,9	36,6
ML ₃ . 2 H ₂ O	41,31	2,02	36,13
ML ₃ . 3 H ₂ O	40,78	2,14	35,67
ML ₃ . 4 H ₂ O	40,27	2,25	35,22
ML ₃ . CH ₃ OH	42,29	2,03	36,23
ML ₃ . 2 CH ₃ OH	42,18	2,27	35,42
ML ₃ . 3 CH ₃ OH	42,08	2,49	34,64
ML ₃ . 4 CH ₃ OH	41,98	2,71	33,89
ML ₃ . CH ₃ OH. H ₂ O	41,75	2,14	35,77
ML ₃ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	41,22	2,26	35,32
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	41,65	2,38	34,97
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	41,14	2,49	34,54

Tabela 10 - Possíveis complexos de [Ru(dpqdTzol)₃].2Cl formados**[Ru(dpqdTzol)₃].Cl₂ ou C₄₈H₂₄N₃₆Cl₂Ru**

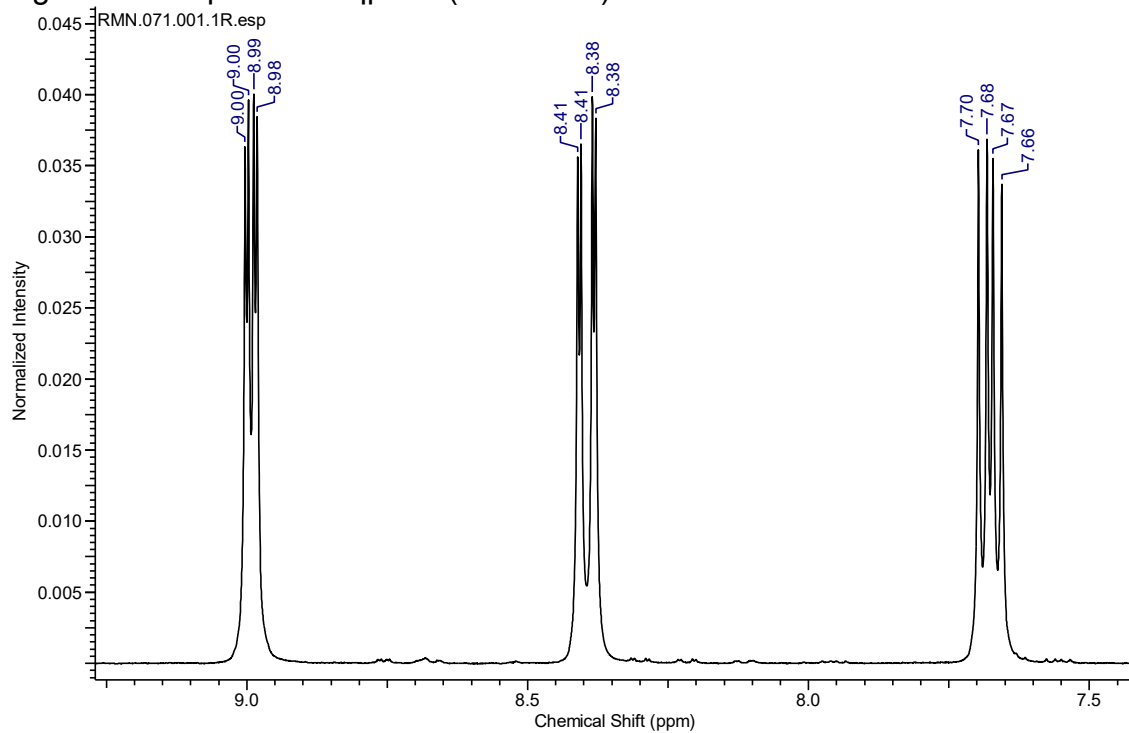
	% C	% H	% N
Média do experimental - 1° Síntese	43,12	2,37	36,86
Média do experimental - 2° Síntese	46,98	2,6	39,33
Teórico (ML ₃)	45,15	1,89	39,49
ML. 2 H ₂ O	33,34	2,1	29,16
ML. 2 CH ₃ OH	35,77	2,67	27,81
ML ₂ . H ₂ O	41,48	1,96	36,28

ML ₂ . 2 H ₂ O	40,69	2,13	35,59
ML ₂ . 3 H ₂ O	39,93	2,3	34,92
ML ₂ . 4 H ₂ O	39,19	2,47	34,28
ML ₂ . 5 H ₂ O	38,49	2,62	33,66
ML ₂ . 6 H ₂ O	37,8	2,78	33,06
ML ₂ . 7 H ₂ O	37,14	2,92	32,49
ML ₂ . 8 H ₂ O	36,51	3,06	31,93
ML ₂ . CH ₃ OH. H ₂ O	41,34	2,31	35,07
ML ₂ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	40,58	2,48	34,42
ML ₂ . CH ₃ OH. 3 H ₂ O	39,85	2,63	33,8
ML ₂ . CH ₃ OH. 4 H ₂ O	39,14	2,79	33,19
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	41,22	2,65	33,93
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	40,48	2,8	33,33
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. 3 H ₂ O	39,77	2,94	32,74
ML ₂ . 2 CH ₃ OH. 4 H ₂ O	39,09	3,09	32,18
ML ₃ . H ₂ O	44,52	2,02	38,94
ML ₃ . 2 H ₂ O	43,91	2,15	38,41
ML ₃ . 3 H ₂ O	43,32	2,27	37,89
ML ₃ . 4 H ₂ O	42,74	2,39	37,38
ML ₃ . CH ₃ OH	44,96	2,16	38,52
ML ₃ . 2 CH ₃ OH	44,78	2,41	37,6
ML ₃ . 3 CH ₃ OH	44,61	2,64	36,72
ML ₃ . 4 CH ₃ OH	44,45	2,87	35,89
ML ₃ . CH ₃ OH. H ₂ O	44,35	2,28	38
ML ₃ . CH ₃ OH. 2 H ₂ O	43,76	2,4	37,49
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. H ₂ O	44,19	2,52	37,1
ML ₃ . 2 CH ₃ OH. 2 H ₂ O	43,61	2,63	36,62

B) Espectros de RMN

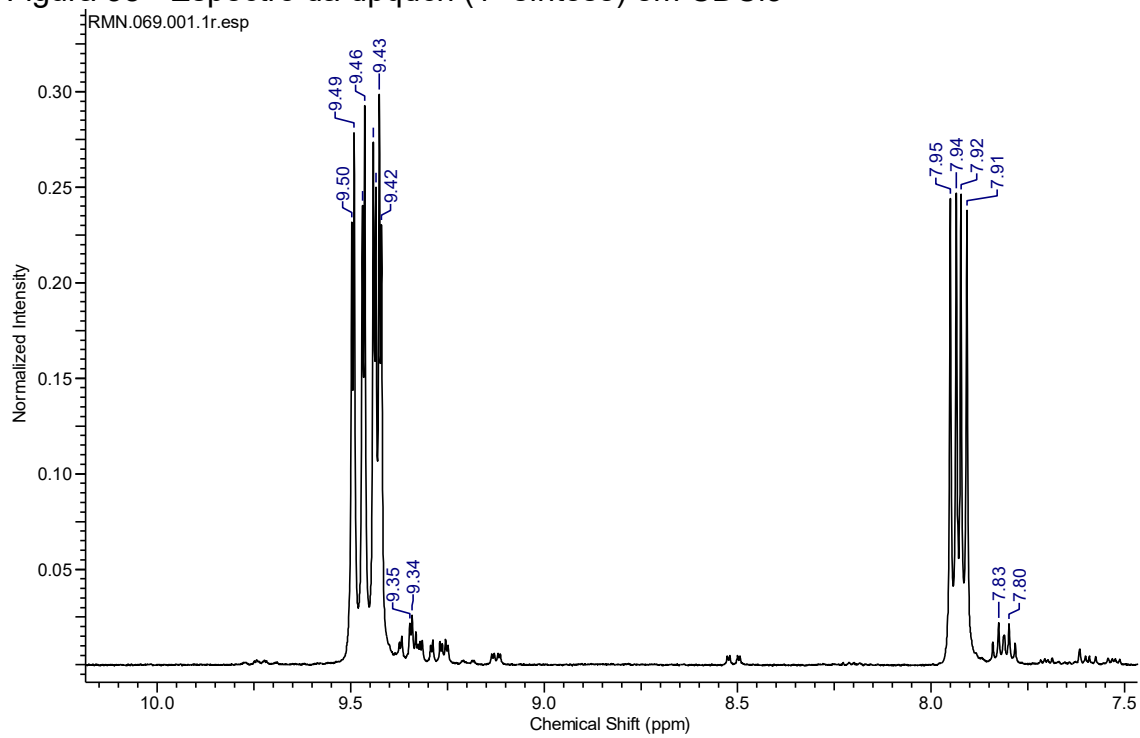
B.1) qphen

Figura 37 - Espectro da qphen (1ª síntese) em DMSO-d6.



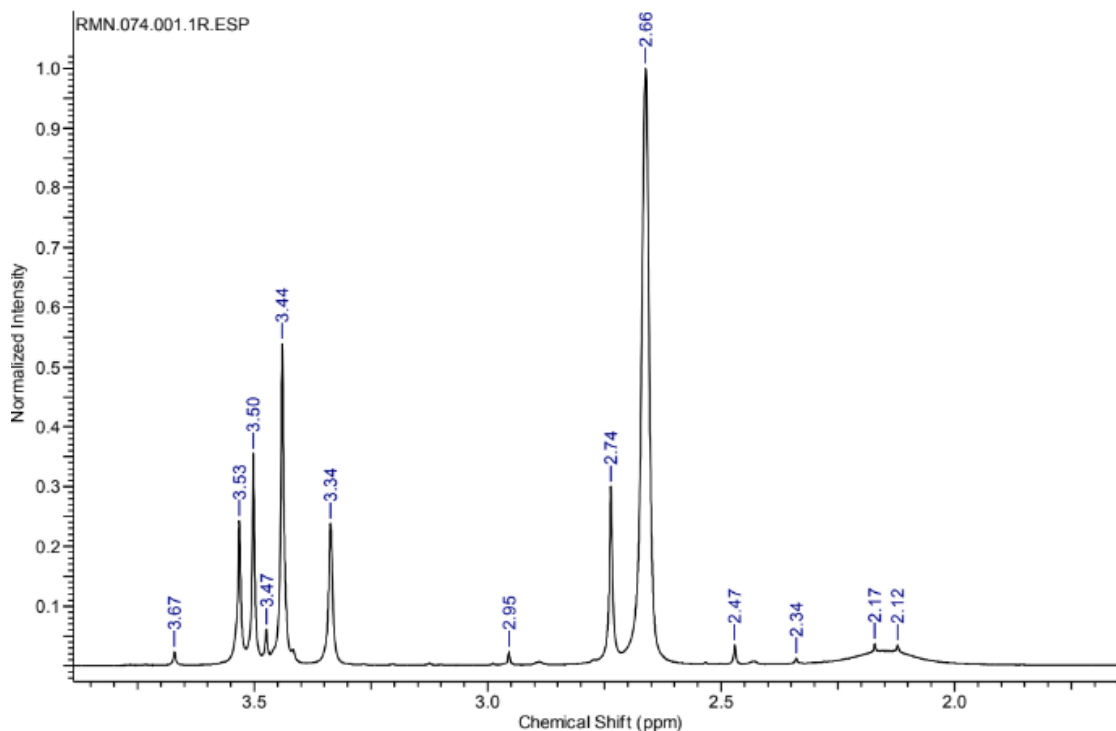
B.2) dpqdcn

Figura 38 - Espectro da dpqdcn (1ª síntese) em CDCl3



B.3) [(DMSO)₂H] [trans-Ru(DMSO)₂Cl₄]

Figura 39 - Espectro RMN ¹H [(DMSO)₂H] [trans-Ru(DMSO)₂Cl₄] em CDCl₃.



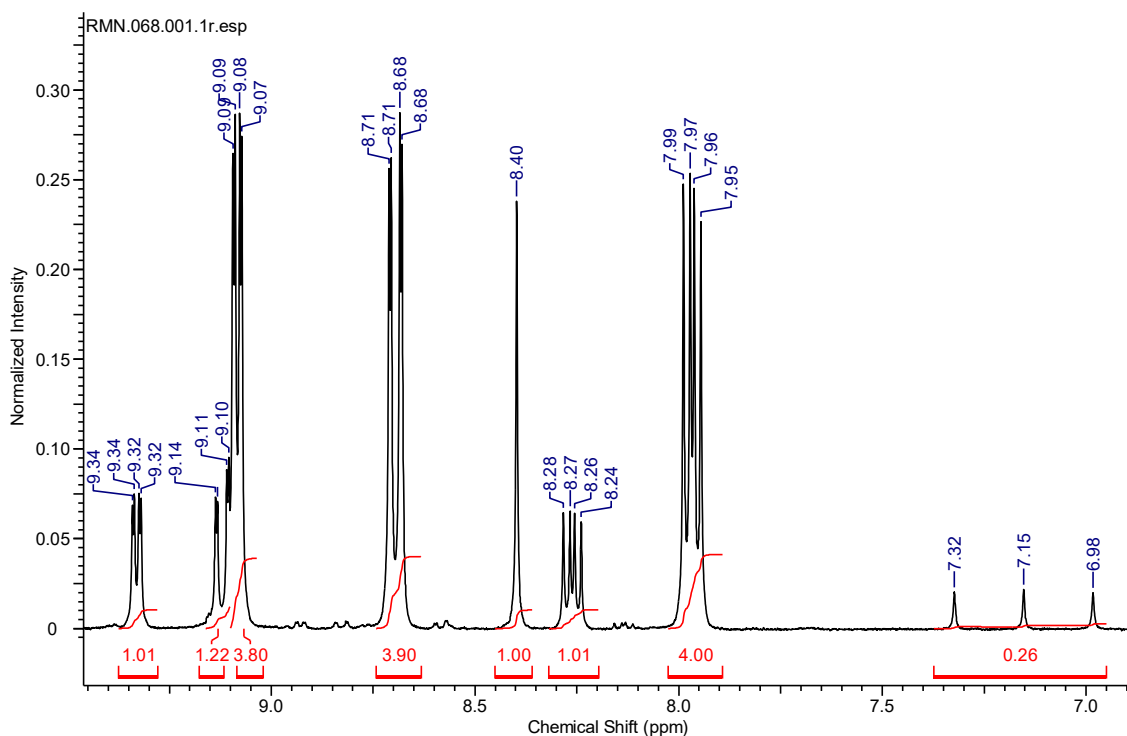
O espectro de ¹H RMN deste composto, ainda inédito na literatura, mostrou-se surpreendentemente complexo e tentativas de integração dos picos não resultaram em cenários de interpretação simples. O intenso singlete observado em 2,66 ppm está provavelmente associado ao quintuplete observado em 2,50 ppm no DMSO-d₆. Apesar da presença de Ru(III), uma espécie paramagnética, apenas um pico se apresentou alargado. No trabalho de ALESSIO (1991), foram apresentados espectros de absorção no IV, espectros eletrônicos e análise elementar como técnicas de caracterização. Estas ainda serão feitas e adicionadas aqui.

B.4) Sólido laranja isolado da 2ª síntese da qphen

Na segunda síntese da qphen, a agitação magnética deixou de funcionar no decorrer da síntese, o que levou a reação a um resultado diferente do esperado. A solução ficou turva e laranja avermelhada. O tratamento da mistura reacional (neutralização, etc...) levou à recuperação de parte da

fenantrolina, sulfato de sódio e uma substância de cor laranja, solubilizável apenas em DMSO.

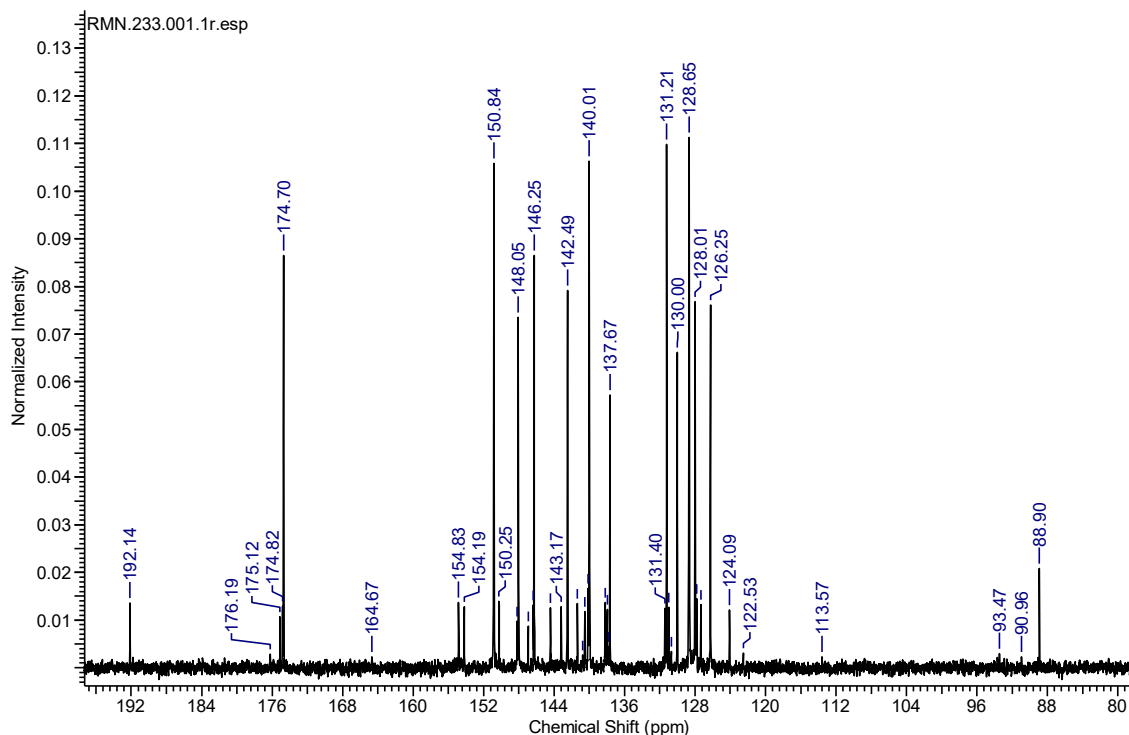
Figura 40 - Espectro de ^1H RMN do sólido laranja isolado da 2ª síntese da qphen.



Nota-se a presença de dois grupos de prótons, um com integração igual a 4 e outro com integração igual a 1, o que indica duas substâncias diferentes. Os picos não correspondem aos precursores phen ou ao produto qphen. Também se observa um curioso falso triplete centrado em 7,15 ppm, com uma constante de acoplamento excepcionalmente alta.

Também foi feito o espectro de ^{13}C RMN, apresentado na Figura 44. Os valores de deslocamentos químicos indicam a natureza aromática dos carbonos dessas substâncias desconhecidas. Aguarda-se espectrometria de massas para auxiliar a identificação.

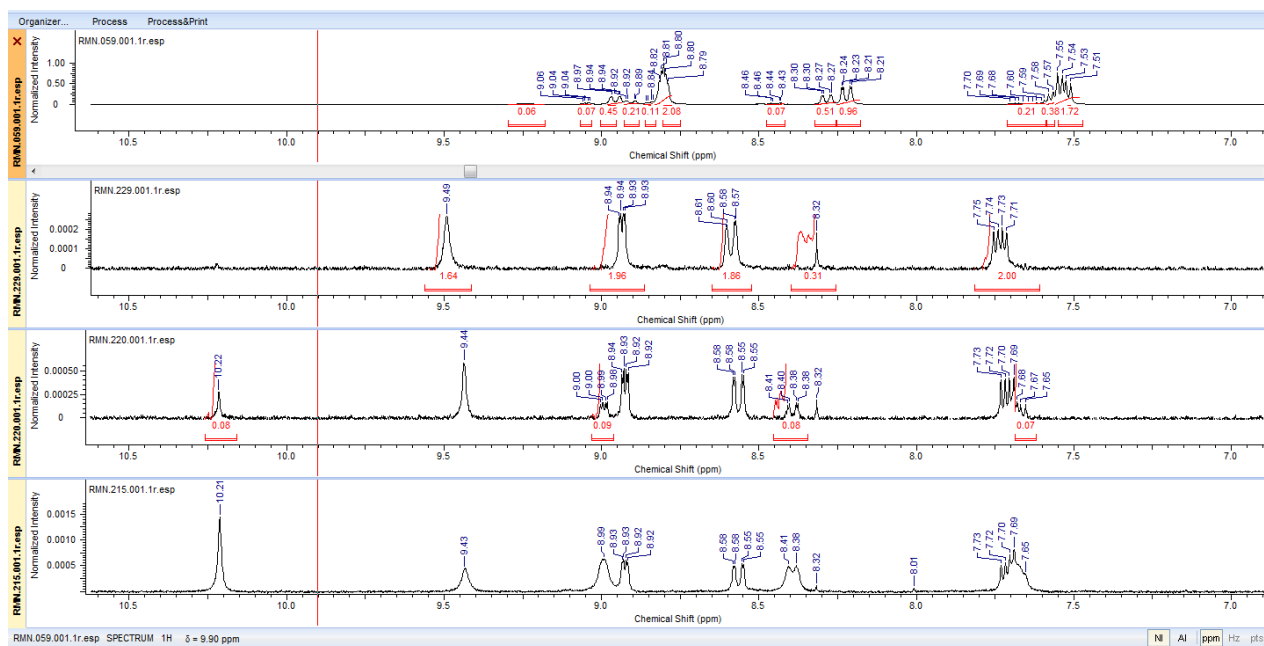
Figura 44. Espectro de ^{13}C RMN do sólido laranja isolado da 2ª síntese da qphen, em DMSO-d_6 .



B.4) Sínteses adicionais de phendxm

Foi testada uma rota alternativa de síntese da phendxm, empregando Na_2CO_3 no lugar do BaCO_3 , de acordo com KLEINWEISCHEDE (2006) Com isso, evita-se a etapa de tratamento com HCl para dissolução do BaCO_3 . Os espectros das amostras de phendxm sintetizadas, incluindo da primeira até a quarta síntese, encontram-se na Figura 45.

Figura 45. Espectros de ^1H RMN das amostras de phendxm sintetizadas: (#59) primeira síntese; (#215) segunda síntese; (#220) terceira síntese e (#229) quarta síntese. Solvente: DMSO-d_6 .



Deste modo, efetuou-se a segunda síntese da phendxm de acordo com esta rota. Multiplicamos os valores reportados por dez para obter uma quantidade maior. Uma mistura de 2,10 g de qphen (10,0 mmol) e 2,96 g de Na₂CO₃ (15,0 mmol) em 150 mL de etanol absoluto foi colocada em um balão de duas bocas (24/40) de fundo redondo de 250 mL, sendo o sistema posto para refluxar. A este sistema adicionou-se 2,43 g (35,0 mmol) de cloridrato de hidroxilamina dissolvidos em etanol absoluto. Na referência menciona-se a dissolução de 243 mg de cloridrato de hidroxilamina em 5,0 mL de etanol absoluto, que na síntese efetuada seria equivalente a 50 mL. Não se conseguiu dissolução das 2,43 g de cloridrato de hidroxilamina neste volume de 50 mL e mesmo adicionando mais 80 mL, ainda restou muito a ser dissolvido. Com isso, optou-se por adicionar o restante do cloridrato de hidroxilamina diretamente no refluxo, para que o balão não ficasse muito cheio. Refluxou-se por doze horas. A mistura em refluxo passou da cor amarela para marrom escuro e depois ficou avermelhada. Ao término do refluxo e resfriamento, filtrou-se o precipitado amarelo, lavou-se com 200 mL de água, etanol e éter etílico e secou-se a vácuo. Rendimento: 1,76 g (7,3 mmol, 73%). O espectro de ¹H RMN (#215) não resultou concordante com o da primeira síntese (#59), apontando a presença da monoxima, conforme indicado pelos sinais de prótons em 9,43 e 8,99 ppm (cf com 9,31 e 9,05 ppm de acordo com TOSONYAM, 2018). O pico observado em 10,21 ppm não foi reportado por TOSONYAM (2018), o qual

atribui o hidrogênio hidroxílico do grupo oxima ao pico por ele observado em 4,5 ppm. Nos espectros aqui apresentados, somente se observa um pico alargado em fraco em 4,37 ppm, nos espectros #59 e #215.

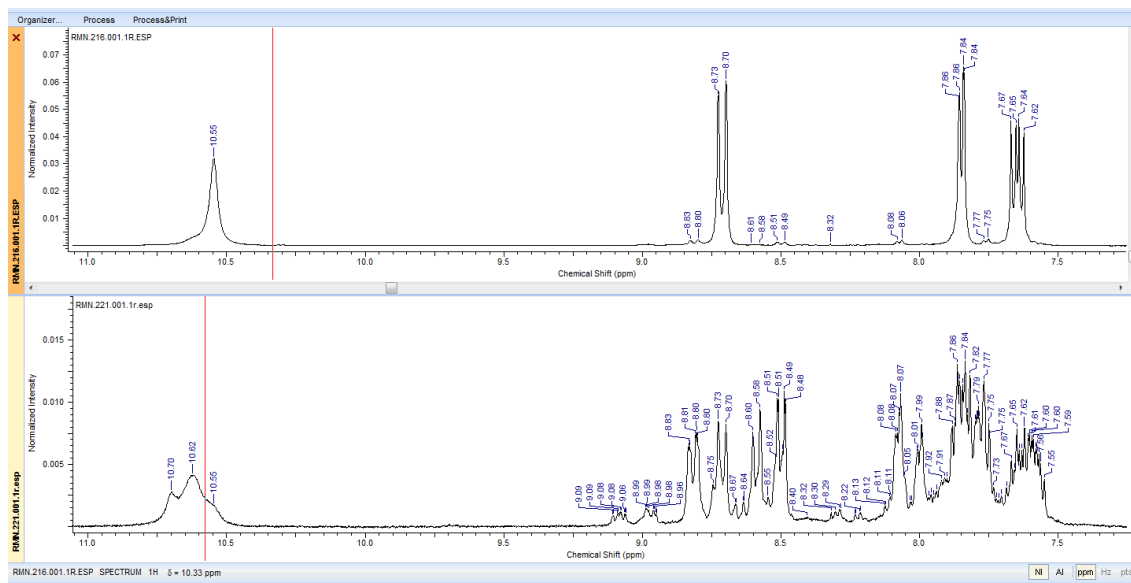
Decidiu-se tentar a conversão para a dioxima aproveitando a substância obtida na segunda síntese como produto de partida da terceira síntese. Nesta terceira síntese, optou-se por utilizar novamente a rota descrita por KLEINWEISCHEDE (2006), com modificação no processo de adição do cloridrato de hidroxilamina. Foram utilizadas as seguintes quantidades: 1,20 g da “phendxm contaminada por monoxima”, 1,69 g (16,0 mmol) de Na_2CO_3 e 1,40 g (20,1 mmol) de cloridrato de hidroxilamina, todos dispersos em 85 mL de etanol absoluto. Após o refluxo de 12 horas, procedeu-se ao isolamento como feito anteriormente, obtendo-se 1,12 g de phendxm (supostamente). O espectro de ^1H RMN (#220) ainda não mostra a presença da dioxima, caracterizada pela presença dos hidrogênios hidroxílicos em 12,95 e 12,67 ppm, embora os picos em 10,21 e 9,43 apresentassem uma inversão nas intensidades. Decidiu-se uma última tentativa de conversão desta substância, aqui denominada quarta síntese, agora retornando ao método de BODIGE (1997). Deste modo, 1,12 g desta suposta phendxm, oriunda da terceira síntese, foi refluxada com 1,29 g (18,6 mmol) de cloridrato de hidroxilamina e 1,58 g (8,0 mmol) de BaCO_3 , em 80 mL de etanol absoluto. Após o refluxo, evaporou-se o etanol e tratou-se o pó amarelo com 106 mL de solução aquosa de HCl 0,2 mol.L⁻¹, por agitação magnética, seguindo-se filtração, lavagem com água, etanol e éter etílico e secagem a vácuo. Foram obtidos 0,85 g. O espectro de ^1H RMN (#229) da phendxm oriunda desta quarta síntese, sofreu modificações comparando-se com o material da terceira síntese (#220), sendo evidentes o desaparecimento do pico em 10,21 ppm e o aparecimento de um pico em 8,32 ppm. Os picos característicos dos prótons hidroxílicos em ca. 12 ppm da phendxm ainda não apareceram. Até o momento investiga-se possibilidades de atribuição destes picos e identificação das substâncias formadas. O que se pode concluir mais imediatamente é que o método de KLEINWEISCHEDE (2006) não é apropriado para a preparação da phendxm, como o método de BODIGE (1997).

B.5) 3ª síntese do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3\text{Cl}_2$, com hidroquinona como auxiliar de redução

O fato de os espectros de ^1H RMN obtidos para o complexo $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3\text{Cl}_2$ terem apresentado bandas alargadas levou à suspeita da presença de $\text{Ru}(\text{III})$ não reduzido, o qual, por ser uma espécie paramagnética, poderia levar a tal efeito. Deste modo, baseado na experiência anterior do grupo com a química do rutênio, decidiu-se efetuar mais uma síntese pelo método solvotérmico (por ter apresentado melhor resultado), mas com a presença de hidroquinona, para que a redução fosse efetiva. Nesta terceira síntese do complexo, foram colocados na autoclave: 0,39 g (0,70 mmol) do intermediário “P”, 0,068 g (0,62 mmol) de hidroquinona e 0,50 g (2,08 mmol) de phendxm, juntamente com 7,0 mL de metanol. Fechou-se o sistema e seguiu-se aquecimento a 130 °C por 24 hs. Após retirada e resfriamento, a abertura permitiu observar um precipitado vermelho escuro com um sobrenadante laranja escuro. Procedeu-se à lavagem e secagem habituais, sendo obtidos 0,440 g de um pó escuro, cuja solução em DMSO seja amarelo escura. Um detalhe importante deve ser lembrado aqui: na pressa de prosseguir com as sínteses, utilizou-se a phendxm da segunda síntese, sem que a usual caracterização por RMN tivesse sido feita: isto fez muita diferença no resultado obtido, e se reconhece o lapso cometido. Na Figura 46 estão mostrados os espectros de ^1H RMN:

B.5b)

Figura 46. Espectros de ^1H RMN do complexo $\text{Ru}(\text{phendxm})_3\text{Cl}_2$, 3ª síntese: (#216) espectro da amostra recém-preparada; (#221) mesma amostra, no mesmo tubo, espectro obtido após trinta dias. Solvente: DMSO- d_6



O mais notável no espectro de ^1H RMN desta amostra de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phendxm})_3.\text{Cl}_2$ é a definição do espectro obtido (#216), muito diferente daqueles obtidos para a primeira e segunda sínteses. O padrão dos picos é bastante similar ao observado para os complexos $\text{Fe}(\text{phen})_3.(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Ru}(\text{phen})_3.(\text{ClO}_4)_2$. Porém, a repetição do espectro deixou evidente que essa substância não é estável, conforme mostra o espectro obtido no mesmo tubo, após trinta dias (#221). Uma hipótese para o espectro (#216) é a coordenação com a phen-monooxima. Isso explica o pico em 10,55 ppm. Não se observou os picos característicos da phendxm, na faixa de 12 ppm. Foram feitos espectros Raman dessa amostra, os quais ainda estão sendo tratados para correção da linha base.

C) Cromatografia em camada delgada

Foram utilizadas placas de sílica sobre alumínio e alumina sobre vidro, ambas com indicador fluorescente F254. Os eluentes estão indicados nas figuras. A câmara de observação foi construída artesanalmente, com transformadores apropriados e controles separados para as lâmpadas 254 nm e 365 nm, ambas de 4 W cada.

Da esquerda para a direita, em todos:

$\text{Fe}(\text{phen})_3$ 1° síntese / $\text{Ru}(\text{phen})_3$ 1° síntese / $\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3$ 1° síntese
à $\text{Fe}(\text{phendxm})_3$ 1° sínt. fr. / $\text{Ru}(\text{phendxm})_3$ 1° sínt. fr. Pr. / $\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3$ 1°

sint. fr.pr.

Há um placa feita em duplicata aqui $\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3$

Figura 41 - Placa de Sílica F254, eluente metanol, Iluminado por luz branca



Figura 42 - Placa de Sílica F254, eluente metanol, Iluminado em 254 nm.



Figura 43 -Placa de Sílica F254, eluente metanol, Iluminado em 365 nm



Figura 44 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 9:1 v/v, iluminado por luz branca

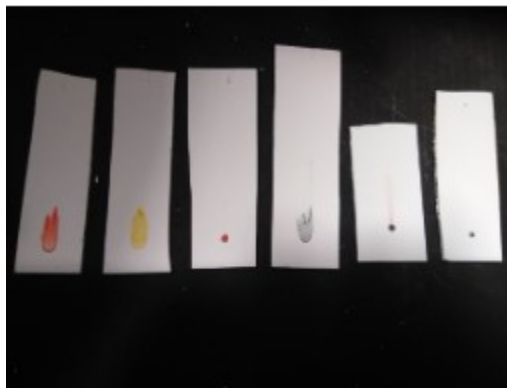


Figura 45 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 9:1 v/v, iluminado em 254 nm

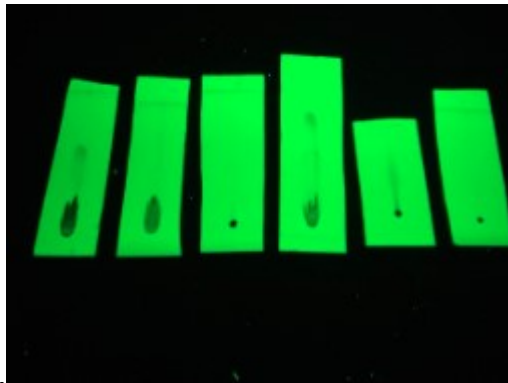


Figura 46 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 9:1 v/v, iluminado em 365 nm

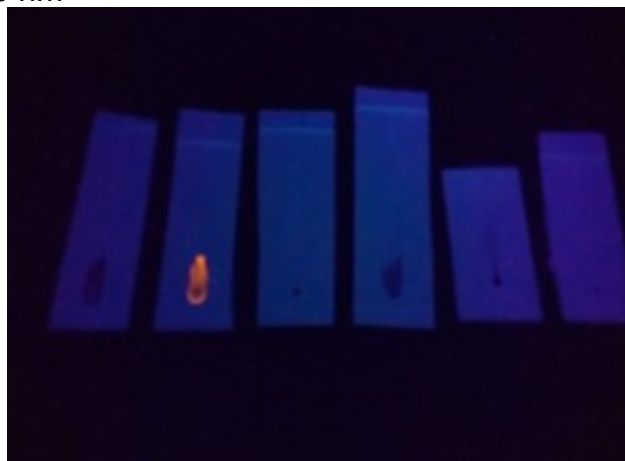


Figura 47 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 1:1 v/v, iluminado por luz branca.

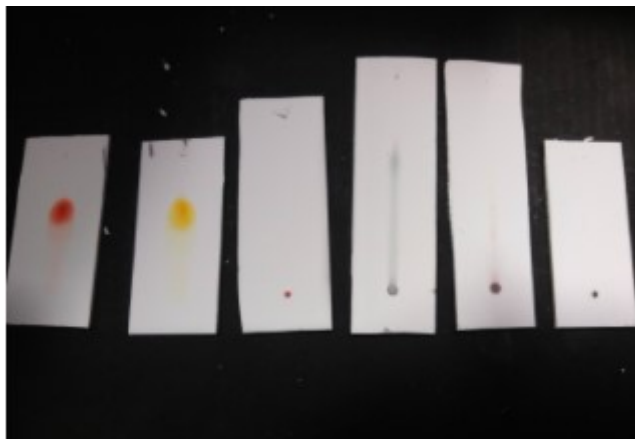


Figura 48 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 1:1 v/v, iluminado em 254 nm

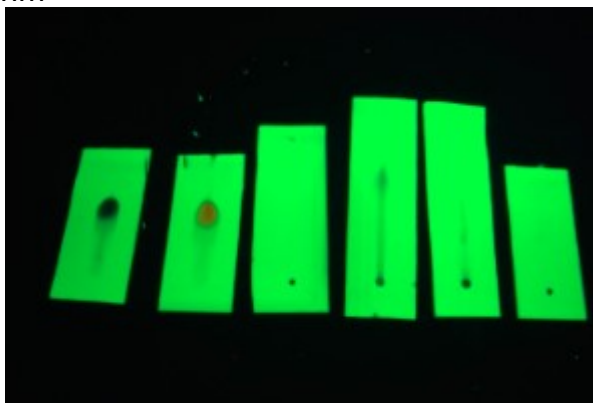


Figura 49 - Placa de alumina F254, eluente acetato de etila/metanol 1:1 v/v, iluminado em 365 nm.



Figura 50 - Placa de alumina F254, eluente metanol puro, Iluminado por luz branca.

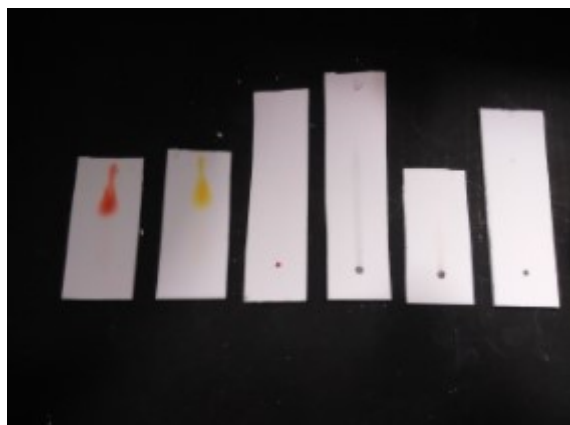


Figura 51 - Placa de alumina F254, eluente metanol puro, Iluminado em 254 nm.



Figura 52 - Placa de alumina F254, eluente metanol puro, Iluminado em 365 nm



Figura 53 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v, iluminado por luz branca.



Figura 54 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v, iluminado em 254 nm.

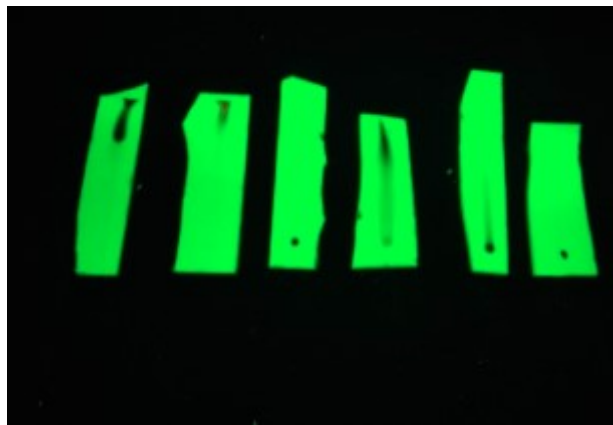


Figura 55 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v, iluminado em 365 nm



Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 0,5 mL NH_4OH .

Retirou-se as duas primeiras placas, agora tem-se, da esquerda para a direita: $\text{Fe}(\text{dpqdTzol})_3$ 1° síntese $\text{Fe}(\text{phendxm})_3$ 1° sínt. fr. / $\text{Ru}(\text{phendxm})_3$ 1° sínt. fr. Pr. / $\text{Ru}(\text{dpqdTzol})_3$ 1° sint. fr.pr.

Figura 56 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 0,5 mL NH_4OH , iluminado por luz branca



Figura 57 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 0,5 mL NH_4OH , iluminado em 254 nm.

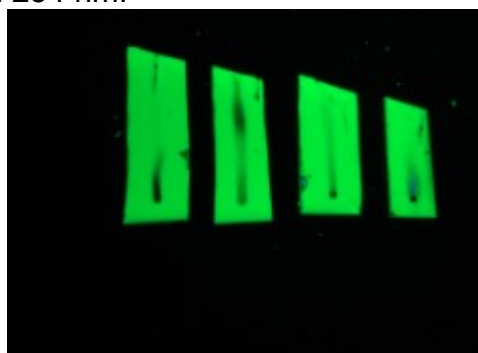


Figura 58 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 0,5 mL NH_4OH , iluminado em 365 nm.



Figura 59 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 1,5 mL NH₄OH, Iluminado por luz branca.

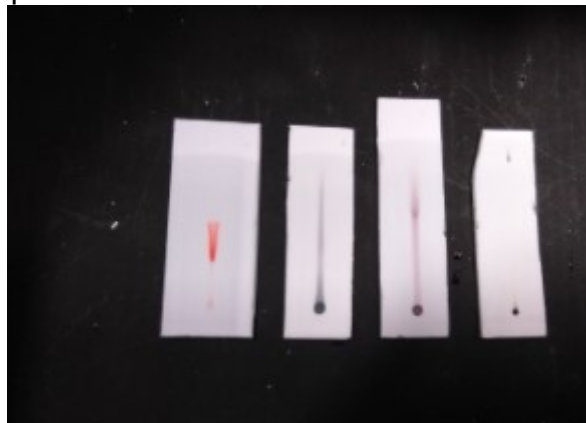


Figura 60 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 1,5 mL NH₄OH Iluminado em 254 nm.



Figura 61 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 1,5 mL NH₄OH, Iluminado em 365 nm.



Figura 62 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 3,5 mL NH₄OH, iluminado por luz branca.

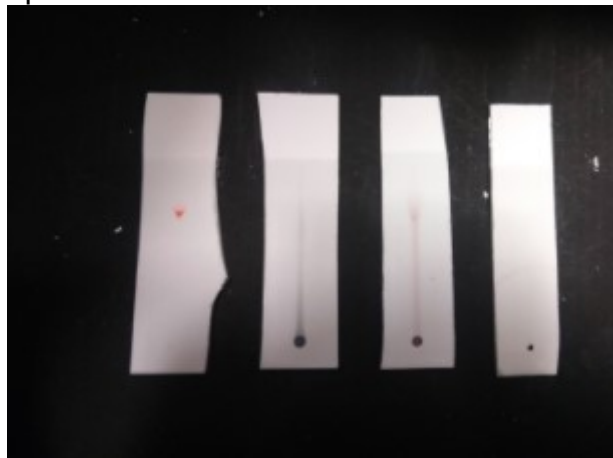


Figura 63 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 3,5 mL NH₄OH, iluminado em 254 nm.



Figura 64 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 3,5 mL NH₄OH, iluminado em 365 nm.



Figura 65 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 10 mL HCl, iluminado por luz branca

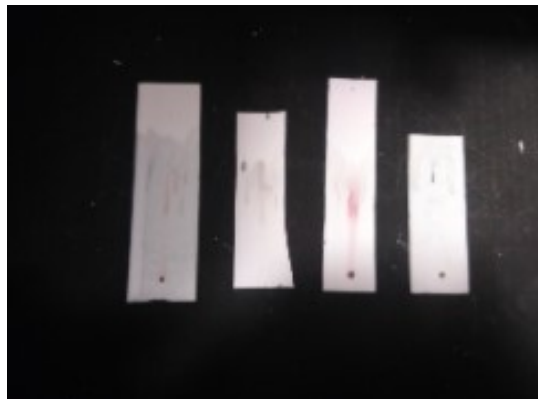


Figura 66 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 10 mL HCl, iluminado em 254 nm

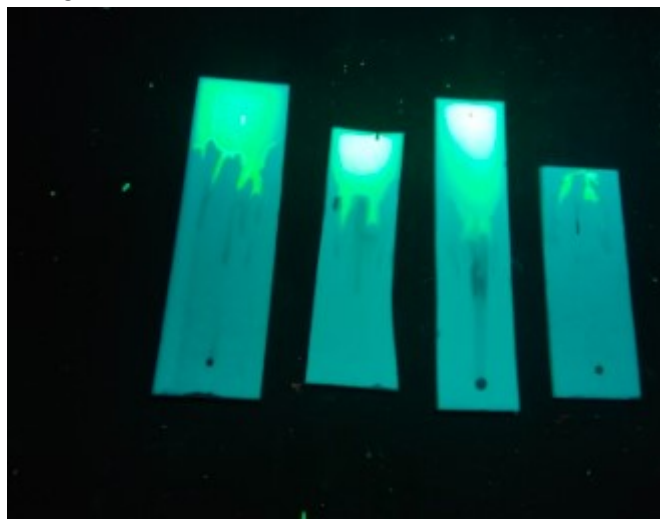


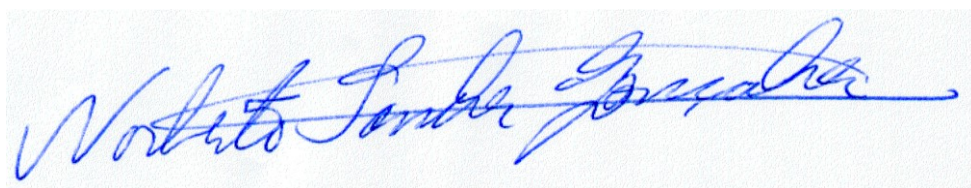
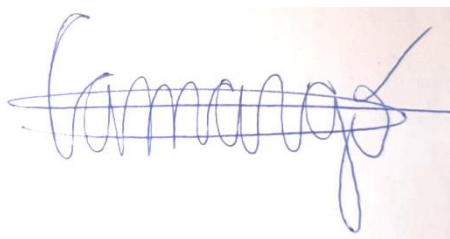
Figura 67 - Placa de alumina F254, eluente DMSO/metanol 1:1 v/v + 10 mL HCl, iluminado em 365 nm.



Em linhas gerais, observou-se que os complexos de Fe(II) e Ru(II) conseguiram obter bom desenvolvimento nas corridas, aumentando-se a

polaridade do solvente. No caso do complexo $\text{Fe}(\text{dpqdtzol})_3(\text{ClO}_4)_2$, foi necessário alcalinizar o meio para que se observasse o deslocamento. A sílica reteve demais os compostos, razão pela qual se empregou a alumina. Mesmo não se observando separação de frações, não é possível concluir definitivamente se os compostos como os complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Ru}(\text{II})$ com a phendxm estão puros, testes adicionais ainda serão necessários.

São Paulo, 26 de fevereiro de 2021

A handwritten signature in blue ink, reading "Norberto Londer Gonsalves". The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke at the end.A handwritten signature in blue ink, reading "Camargo". The signature is cursive and features a series of loops and a long horizontal stroke.